

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/00236

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C67/03, 67/287, 67/14, 69/708, 41/18, 43/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C67/03, 67/287, 67/14, 69/708, 41/18, 43/17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO, 00/56694, A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 September, 2000 (28.09.00), Examples 7, 46 & EP 1164122 A1 & JP 2001-139509 A	9 11 1-8, 10, 12
X Y A	WO, 95/25082, A1 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 21 September, 1995 (21.09.95), Claims; page 13 & US 5466877 A	9 11 1-8, 10, 12
Y A	JP, 02-311438, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 December, 1990 (27.12.90), Page 2, lower left column (Family: none)	11 1-10, 12
Y A	EP, 150618, A2 (E.I. Du Pont De Nemours and Co.), 07 August, 1985 (07.08.85), Claims; Examples & JP 60-156631 A & US 4526948 A	11 1-10, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 April, 2002 (03.04.02)	Date of mailing of the international search report 16 April, 2002 (16.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00236

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP, 2001-139509, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Examples 1, 2 & WO 00/56694 A1 & EP 1164122 A1	12 1-11
E,X E,A	WO, 02/10107, A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 February, 2002 (07.02.02), Claims; Examples (Family: none)	9,11 1-8,10,12



(51) 国際特許分類7 <b>C07C 51/58, 59/135, 53/50, 69/63,          69/708, C07D 317/16, 317/42 // C07C          67/307, C08F 16/24</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO00/56694</b>  (43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01765  (22) 国際出願日 2000年3月23日(23.03.00)  (30) 優先権データ 特願平11/78544                      1999年3月23日(23.03.99)      JP 特願平11/246154                    1999年8月31日(31.08.99)      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岡添 隆(OKAZOE, Takashi)[JP/JP] 渡邊邦夫(WATANABE, Kunio)[JP/JP] 立松 伸(TATEMASU, Shin)[JP/JP] 室伏英伸(MUROFUSHI, Hidenobu)[JP/JP] 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 泉名謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国    AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: <b>PROCESS FOR PRODUCING FLUORINE COMPOUND THROUGH LIQUID-PHASE FLUORINATION</b>  (54)発明の名称    液相フッ素化による含フッ素化合物の製造方法  (57) Abstract A process for producing a fluorine compound from inexpensive materials. The process comprises reacting a compound (I), e.g., $R^A CH_2OH$ , with a compound (II), e.g., $XCOR^B$ , to form a compound (III), e.g., $R^A CH_2OCOR^B$ , fluorinating the compound (III) in a liquid phase to form a compound (IV), e.g., $R^A FCF_2OCOR^{BF}$ , and converting the compound (IV) into a compound (V), e.g., $R^A FCOF$ , and/or a compound (VI), e.g., $R^{BF}COF$ . $R^A$ is alkyl, etc.; $R^B$ is perhalogenoalkyl, etc.; $R^{AF}$ and $R^{BF}$ are fluorinated $R^A$ and $R^B$ , respectively; and X is a halogen.		

## (57)要約

安価な原料から含フッ素化合物を製造する方法を提供する。

すなわち、 $R^A CH_2OH$ 等の化合物 I と  $XCOR^B$ 等の化合物 I  
I を反応させて  $R^A CH_2OCOR^B$ 等の化合物 I I I とし、液相中  
でフッ素化して  $R^{A^F} CF_2OCOR^{B^F}$ 等の化合物 I V とし、 $R^{A^F} C$   
 $OF$ 等の化合物 V および／または  $R^{B^F} COF$ 等の化合物 V I に変換  
する。 $R^A$ はアルキル基等、 $R^B$ はペルハロゲノアルキル基等、 $R^{A^F}$   
&  $R^{B^F}$ はフッ素化された  $R^A$ と  $R^B$ 、 $X$ はハロゲン。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 液相フッ素化による含フッ素化合物の製造方法

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、工業的に有用な酸フルオリド化合物等の含フッ素化合物の製造方法に関する。また、本発明は、フッ素樹脂原料の前駆体として有用な、新規な化合物を提供する。

## &lt;背景技術&gt;

従来より、C-H含有化合物中のC-H部分の全てをC-Fにフッ素化する方法として、三フッ化コバルトを用いる方法、フッ素ガスを用いて直接フッ素化する方法、または、電解槽中で、電気分解したフッ化水素をフッ素源としてフッ素化反応を行う方法（以下、電解フッ素化という。）が知られている。三フッ化コバルトを用いる方法は、高温で気固反応により反応を行うものであり、異性化や結合切断が起こり、多種類の副生物が生じる問題がある。フッ素ガスを用いて直接フッ素化方法を行う場合に、気相で行う方法と、液相で行う方法が知られている。しかし、気相反応では、フッ素化反応中にC-C単結合の切断が起こり、多種類の副生成物が生じる問題があり、近年、液相で行う方法が報告されている。

一方、非フッ素系の化合物類にフッ素ガスを作用させて液相でフッ素化する方法（USP 5 0 9 3 4 3 2号公報）も報告されている。また、炭素数16以上のペルフルオロ化されたエステル化合物を熱分解して酸フルオリド化合物を得る方法も知られており、該化合物は、対応する構造の炭化水素系のエステル化合物をフッ素ガスを用いて液相で直接フッ素化することにより入手できると記載されている（J. Am. Chem. Soc., 120, 7117(1998)）。

三フッ化コバルトを用いる方法や電解フッ素化によるフッ素化反応は、異性化反応が起こる問題や、主鎖の切断、再結合反応などが起こる問題があり、所望の化合物を純度よく得られない欠点を有していた。

フッ素ガスを用いて液相でフッ素化反応を行う場合には、通常の場合、反応溶媒としてフッ素ガスを溶解しうる溶媒が用いられる。しかし、従来の方法における原料である炭化水素系化合物は、一般にフッ素化反応に用いられる溶媒に対する溶解度が低く、きわめて薄い濃度で反応を行うことになることから、生産効率が悪い問題や、反応には不利な懸濁系での反応になる問題があった。また、低分子の炭化水素系化合物を液相でフッ素化しようとする、反応収率が著しく低くなる問題が認められた。

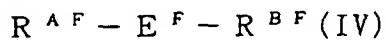
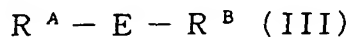
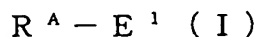
一方、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の含フッ素モノマーは、耐熱性かつ耐薬品性のフッ素樹脂の原料モノマーとして有用である。従来よりペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、ペルフルオロエポキシド類の二量化反応、または、ペルフルオロアルカン酸フルオリドをアルカリ金属フッ化物の存在下にペルフルオロエポキシド類と反応させてペルフルオロ（2-アルコキシアルカン酸）フルオリド類とし、つぎに熱分解することにより工業的に製造されている。しかし該方法は、二量化反応の反応の制御が難しく、原料の価格が高く、経済的に不利である問題があった。

#### <発明の開示>

本発明は、従来方法が有する問題の原因を種々検討した結果、まず、フッ素ガスを用いて液相でフッ素化反応を行うと収率が低くなる原因は、原料の沸点が低いと、原料が気相で反応して分解反応が起こるためであることを見い出した。そこで、安価に入手可能なC-H含有

化合物を原料とし、これを気相反応が起り難い程度に高い分子量を有し、かつ、フッ素化反応時の溶媒に可溶性である特定構造の化合物に変換した後に液相でフッ素化を行うことで、分解反応を防ぎうることを見出した。さらにフッ素化後に結合基を切断（たとえば、熱分解反応による切断や、もしくは求核剤または求電子剤の存在下に行なう分解反応）により、目的とする含フッ素化合物が製造できることを見出した。さらに、生成する化合物をリサイクルすることによる工業的な連続プロセスを見い出した。

すなわち、本発明は下記化合物（I）と下記化合物（II）を反応させて下記化合物（III）とし、該化合物（III）を液相中でフッ素化して下記化合物（IV）とし、つぎに該化合物（IV）を下記化合物（V）および／または下記化合物（VI）に変換することを特徴とする含フッ素化合物の製造方法を提供する。



ただし、

$R^A$ 、 $R^B$ ：それぞれ独立に、1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、または液相中でのフッ素化反応によって $R^{HF}$ となりうる1価有機基（ $R^H$ ）。

$R^{HF}$ ：1価飽和炭化水素基、部分ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、および部分ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基から選ばれる基の、基中に存在する水素原

子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基。

$R^{A F}$ 、 $R^{B F}$ ： $R^{A F}$ は $R^A$ に対応する基、 $R^{B F}$ は $R^B$ に対応する基である。 $R^A$ および $R^B$ が、それぞれ 1 価飽和炭化水素基、ハロゲン 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基である場合の $R^{A F}$ および $R^{B F}$ は、それぞれ、 $R^A$ および $R^B$ と同一の基、あるいは、 $R^A$ および $R^B$ の基中に存在する水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基。 $R^A$ および $R^B$ が、1 価有機基（ $R^H$ ）である場合の $R^{A F}$ および $R^{B F}$ は、それぞれ、 $R^{H F}$ 。

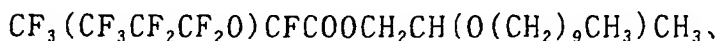
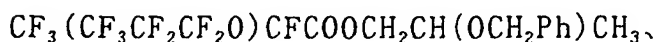
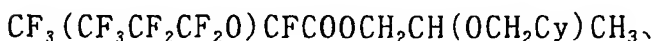
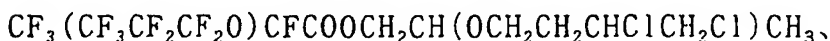
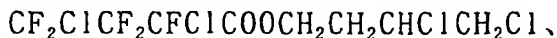
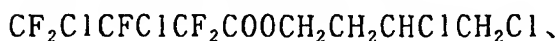
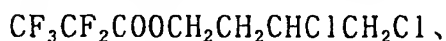
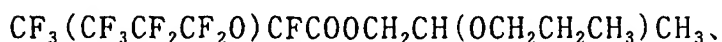
$E^1$ 、 $E^2$ ：それぞれ相互に反応して 2 価連結基（E）を形成しうる反応性基。

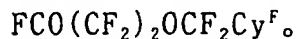
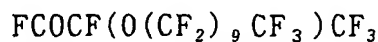
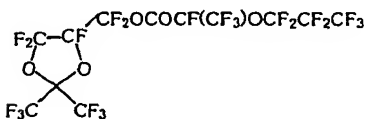
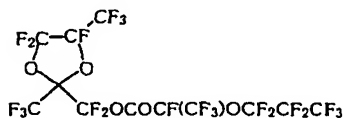
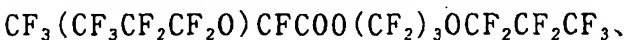
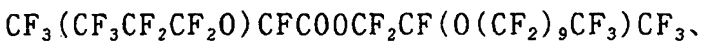
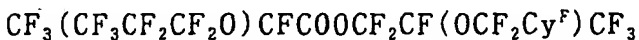
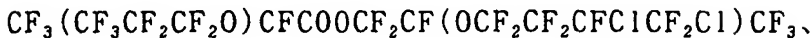
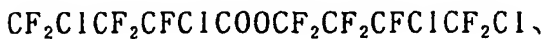
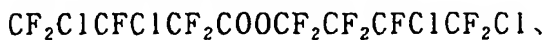
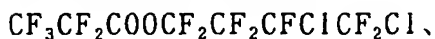
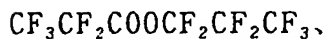
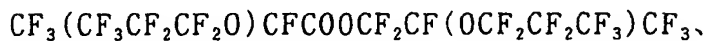
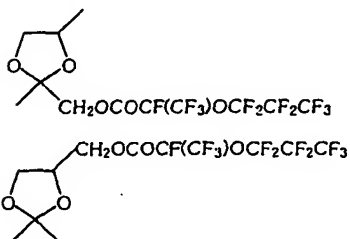
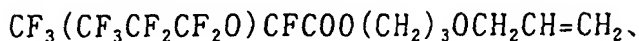
E： $E^1$ と $E^2$ とが反応して形成された 2 価連結基。

$E^F$ ：E と同一の基または E がフッ素化された基であり、 $R^{A F}$ 、 $R^{B F}$ 、および $E^F$ の少なくとも 1 個以上は、それぞれ、対応する $R^A$ 、 $R^B$ 、および E と同一の基ではない。

$E^{F 1}$ 、 $E^{F 2}$ ：それぞれ独立に、 $E^F$ が切断されて形成された基。

また、本発明は下記新規化合物を提供する。ただし、本明細書において、Cy はシクロヘキシル基、Ph はフェニル基、 $Cy^F$  はペルフルオロ（シクロヘキシル）基を示す。





< 発明を実施するための最良の形態 >

[ 明細書中に記載される基の説明 ]

本明細書における 1 価有機基とは、炭素原子を必須とする 1 価基をいう。1 価有機基は、フッ素原子や水素原子を含んでいても、含まなくてもよい。1 価有機基の炭素数は、フッ素化反応時の液相への溶解性の点から 1 ～ 20 が好ましく、特に 1 ～ 10 が好ましい。

本明細書における 1 価炭化水素基としては、1 価脂肪族炭化水素基であっても 1 価芳香族炭化水素基であってもよく、1 価脂肪族炭化水素基が好ましい。1 価脂肪族炭化水素基の構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または部分的に環構造を有する構造が挙げられる。1 価脂肪族炭化水素基中には、炭素－炭素結合として、単結合、二重結合、または三重結合が存在していてもよい。1 価脂肪族炭化水素基が 1 価飽和脂肪族炭化水素基である場合、アルキル基、シクロアルキル基、または環部分を有する 1 価飽和脂肪族炭化水素基（たとえば、シクロアルキル基、シクロアルキレン基、またはビスシクロアルキル基、脂環式スピロ構造を有する基、またはこれらの基を部分構造とする基）等が挙げられ、アルキル基が好ましい。1 価芳香族炭化水素基としてはフェニル基、アリール基、または置換基を有するこれらの基が好ましい。

本明細書におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましい。

また、本明細書における「ハロゲノ」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン原子により、基中に存在する水素原子の 1 個以上が置換されたことをいう。ハロゲノ基の基中には、水素原子が存在していても、存在しなくてもよい。

「部分ハロゲノ」とは、ハロゲノ基の基中にハロゲン原子に置換されない水素原子が存在することをいう。「ペルハロゲノ」とは、ハロ

ゲノ基の基中に水素原子が存在しないことをいう。

本明細書におけるハロゲノ 1 価炭化水素基としては、前記 1 価炭化水素基中の水素原子の 1 個以上がハロゲン原子に置換された基が挙げられる。ハロゲノ 1 価炭化水素基としては、ハロゲノアルキル基が好ましい。ハロゲノアルキル基中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましい。また、部分ハロゲノ 1 価炭化水素基としては、部分ハロゲノアルキル基が好ましい。ペルハロゲノ 1 価炭化水素基としては、ペルハロゲノアルキル基が好ましい。ペルハロゲノアルキル基中のハロゲン原子としては、フッ素原子のみであるか、フッ素原子とフッ素原子以外のハロゲン原子からなるのが好ましい。なお、これらの基の具体例は、下記化合物の例示中に記載する基が挙げられる。

本明細書におけるヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基としては、前記 1 価飽和炭化水素中にフッ素化反応により変化しないヘテロ原子またはフッ素化反応により変化しないヘテロ原子団を基中に含む基が挙げられ、特に 1 価飽和炭化水素基中にフッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子または 2 価ヘテロ原子団を含む基、が好ましい。

フッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子としては、エーテル性酸素原子が好ましく、フッ素化反応により変化しない 2 価ヘテロ原子団としては、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 等が挙げられる。

ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基としては、エーテル性酸素原子を含むアルキル基、または、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子が挿入された環部分を有する 1 価脂肪族炭化水素基が好ましく、特にアルコキシアルキル基が好ましい。

また、ハロゲノ（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基としては、前記ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基中の水素原子の 1 個以上がハロゲン原子に置換された基であり、ハロゲノ（アルコキシアルキル）

基が好ましい。

化合物 (I) 中の  $R^A$  は、1 価飽和炭化水素基、ハロゲン 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、ハロゲン (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基、または液相中でのフッ素化反応によって  $R^{HF}$  となりうる 1 価有機基 ( $R^H$ ) である。

そして、 $R^{HF}$  は、液相中でのフッ素化反応によって、1 価飽和炭化水素基、部分ハロゲン 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、および部分ハロゲン (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基から選ばれる基の、基中に存在する水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基、である。

$R^A$  が、1 価有機基 ( $R^H$ ) である場合、該基の具体例としては、目的とする  $R^{HF}$  中のフッ素原子を、フッ素化反応によりフッ素原子になりうる 1 価ヘテロ原子団に置換した基 ( $R^{H1}$ )、または、目的とする  $R^{HF}$  中の炭素-炭素単結合の 1 つ以上を、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合に置換した基 ( $R^{H2}$ ) が好ましい。さらに、 $R^{H2}$  中の炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を形成する炭素原子には、水素原子やフッ素原子が結合しているのが好ましい。

ここで、フッ素化反応によりフッ素原子になりうる 1 価ヘテロ原子団としては、カルボキシル基が挙げられる。また、基 ( $R^{H2}$ ) としては、シクロヘキセニル基、フェニル基、アルケニル基、またはアルキニル基等が挙げられる。該  $R^{H2}$  は、液相中でのフッ素化反応によって、不飽和結合を形成する炭素原子にフッ素原子が付加し、炭素-炭素単結合になる。たとえば、フェニル基はフッ素化反応によりペルフルオロシクロヘキシル基となる。

[化合物 (I) についての説明]

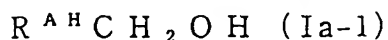
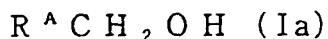
化合物 (I) 中の  $E^1$  は、 $E^2$  と反応して 2 価連結基 ( $E$ ) を形成しうる反応性基である。該 2 価連結基 ( $E$ ) は、該反応により変化する

基であってもしない基であってもよい。

2 価連結基 (E) としては、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$  または  $-\text{CH}_2\text{OSO}_2-$  (ただし、これらの基の向きは限定されない。) 等のエステル結合含有基が好ましく、特に  $-\text{CH}_2\text{OCO}-$  が目的化合物の有用性の点から好ましい。E がエステル結合含有基である場合の  $\text{E}^1$  および  $\text{E}^2$  としては、それぞれ、一方が  $-\text{CH}_2\text{OH}$  であり、他方が  $-\text{COX}$  (X はハロゲン原子) または  $-\text{SO}_2\text{X}$  である場合が挙げられる。以下、2 価連結基 (E) が  $-\text{CH}_2\text{OCO}-$  である場合を例に挙げて詳述する。

本発明においては、化合物 (I) として  $\text{R}^A$  の構造が異なる種々の化合物を用いる。すなわち、目的とする化合物 (V) 中の  $\text{R}^{AF}$  に対応する基 ( $\text{R}^A$ ) を有する化合物 (I) を用いて、本発明の反応を行うことにより、従来の方法では入手が困難であった化合物 (V) を製造できる。同様に化合物 (II) として  $\text{R}^B$  の構造が異なる種々の化合物を用いる。従来の方法では入手が困難であった化合物 (V) の例としては、 $\text{R}^{AF}$  の構造が複雑である化合物、フッ素化反応により多種類の副生物が生じる低分子量のフッ素化物が挙げられる。後者の例としては、化合物 (I) の分子量が 200 以下のもの、好ましくは分子量が 50 ~ 200 であるもののフッ素化物が挙げられる。

化合物 (I) としては、 $\text{E}^1$  が  $-\text{CH}_2\text{OH}$  である化合物 (Ia) が好ましく、特に  $\text{R}^A$  が  $\text{R}^{AH}$  である化合物 (Ia-1) が好ましく、 $\text{R}^A$  が  $\text{R}^I$  である化合物 (Ia-2) がとりわけ好ましい。



ただし、 $\text{R}^A$  は、化合物 (I) における意味と同じ意味を示す。 $\text{R}^{AH}$  は、1 価飽和炭化水素基、ハロゲン 1 価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素基、またはハロゲン (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭

化水素) 基を示す。R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルコキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、またはハロゲノ(アルコキシアルキル) 基を示す。

R<sup>1</sup>がアルキル基である場合には、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基が特に好ましい。アルキル基は直鎖構造であっても分岐構造であっても、環構造であっても、部分的に環を有する構造であってもよい。直鎖構造であるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。分岐構造であるアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

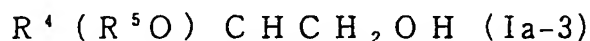
R<sup>1</sup>がアルコキシアルキル基である場合には、前記アルキル基中に存在する水素原子の1個がアルコキシ基に置換された基が好ましい。該アルコキシ基の炭素数は1～8が好ましい。アルコキシアルキル基としては、エトキシメチル基、1-プロポキシエチル基、2-プロポキシエチル基等が挙げられる。

R<sup>1</sup>がハロゲノアルキル基である場合のハロゲン原子としては、1種であっても2種以上であってもよく、塩素原子、臭素原子、または塩素原子と臭素原子が好ましい。該基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2, 3-ジクロロプロピル基、3, 4-ジクロロブチル基が挙げられる。

R<sup>1</sup>がハロゲノ(アルコキシアルキル) 基である場合のハロゲン原子としては、1種であっても2種以上であってもよく、塩素原子、臭素原子、または塩素原子と臭素原子が好ましい。該基の具体例としては、1-(3, 4-ジクロロブトキシ) エチル基、1-(2-ブロモエトキシ) エチル基が挙げられる。

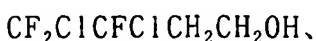
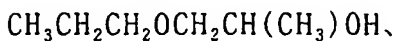
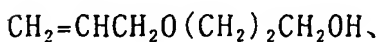
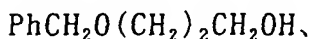
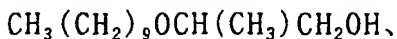
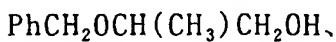
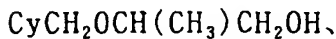
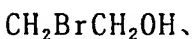
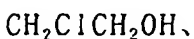
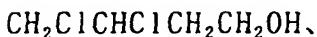
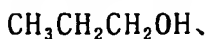
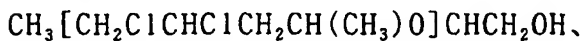
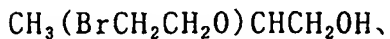
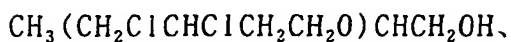
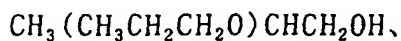
さらに、化合物(Ia-2) としては、生成物の有用性の点から、R<sup>1</sup>がR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>O) CH- (ただし、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、またはハロゲノアルキル基を示す。)、2, 3-ジクロロプロピ

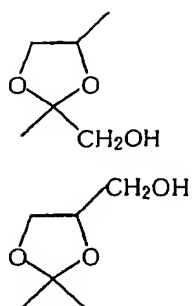
ル基、またはエチル基であるのが好ましい。すなわち、化合物 (Ia-2) としては、化合物 (Ia-3)、3, 4-ジクロロ-1-ブタノール、または1-プロパノールが好ましい。



化合物 (Ia-3) は、 $R^4$ がメチル基であり、 $R^5$ がn-プロピル基である場合の2-プロポキシ-1-プロパノール [ $(CH_3)(CH_3CH_2CH_2O)CHCH_2OH$ ] が好ましい。

化合物 (I) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、以下においてCyはシクロヘキシル基、Phはフェニル基を示す。





化合物 (Ia) は、容易に入手可能であるか、または公知の方法により容易に合成できる化合物である。たとえば、3, 4-ジクロロ-1-ブタノールは、US4261901号公報などに記載される公知の方法で容易に合成できる。また、2-アルコキシアルコール類は、J. Am. Chem. Soc., 49, 1080 (1927)、Bull. Soc. Chim.

Fr., 1813 (1960)、Can. J. Chem., 43, 1030 (1965)、Synthesis, 280 (1981) などに記載される公知の方法で、容易に合成できる。3-アルコキシアルコール類は、Tetrahedron Lett., 36, 9161 (1995)、J. Org. Chem., 62, 7439 (1997) などに記載される公知の方法で容易に合成できる。ジオキソラン骨格を有するアルコール類は、Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2561 (1997) などに記載される公知の方法で、容易に合成できる。

#### [化合物 (II) についての説明]

化合物 (I) は化合物 (II) と反応させる。化合物 (II) 中の  $R^B$  は、1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、ハロゲン(ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素)基、または液相中でのフッ素化反応によって  $R^{HF}$  となりうる1価有機基 ( $R^H$ ) であり、これらの基の態様は  $R^A$  と同じである。 $R^B$  は、生成する化合物 (III) がフッ素化時に用いる液相に溶解しやすいように、 $R^A$  の構造と関係させながらその構造を調節するのが好ましい。

さらに、本発明においては  $R^A$  および  $R^B$  の一方または両方を、フッ素原子を含む1価有機基とするのが好ましい。さらに、化合物 (III)

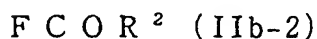
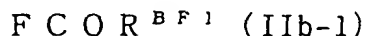
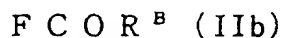
中のフッ素含量（分子中のフッ素原子の割合）は、フッ素化反応に用いる液相の種類に応じて適宜変更するのが好ましく、通常はフッ素含量が10質量%以上が好ましく、10～86質量%が特に好ましく、10～76質量%がとりわけ好ましく、さらに30～76質量%であるのが好ましく、該フッ素含量となるように $R^A$ および $R^B$ を選択するのが好ましい。

$R^A$ はフッ素原子を含む基であっても含まない基であってもよいが、 $R^B$ は、後述する連続プロセスを実施しやすいことから、ペルハロゲノ基であるのが好ましく、特にペルフルオロ基であるのが好ましい。

化合物（II）は、市販品を用いてもよく、また、後述する本発明の方法で生成する化合物（VI）であってもよい。

化合物（II）中の $E^2$ は、上記のとおりであり、特に $-COX$ または $-SO_2X$ （ $X$ は、ハロゲン原子を示し、塩素原子またはフッ素原子が好ましく、連続プロセスを実施する場合には、 $X$ はフッ素原子であるのが好ましい。）であるのが好ましく、とりわけ $-COX$ であるのが好ましい。

すなわち、化合物（II）としては、 $E^2$ が $-COF$ である化合物（IIb）が好ましく、特に $R^B$ が $R^{BF1}$ である化合物（IIb-1）が好ましく、 $R^B$ が $R^2$ である化合物（IIb-2）がとりわけ好ましい。



ただし、 $R^B$ は化合物（II）における意味と同じ意味を示す。 $R^{BF1}$ はペルハロゲノ1価飽和炭化水素基またはペルハロゲノ（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基を示す。 $R^2$ は、ペルハロゲノアルキル基、または、ペルハロゲノ（アルコキシアルキル）基、を示す。

$R^{BF1}$ としては、 $R^{BF10}$ （ $R^{BF10}$ は、ペルフルオロ1価飽和炭化

水素基、ペルフルオロ（部分塩素化 1 価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基、または、ペルフルオロ（部分塩素化ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素）基を示す。）が好ましい。

$R^2$  中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。また、 $R^2$  中のハロゲン原子は 1 種であっても 2 種以上であってもよく、特に  $R^2$  中のハロゲン原子の全てがフッ素原子である場合、または  $R^2$  中のハロゲン原子の 1 ～ 2 個が塩素原子または臭素原子で、その他のハロゲン原子の全てがフッ素原子であるのが好ましい。 $R^2$  としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（部分塩素化アルキル）基、ペルフルオロ（アルコキシアルキル）基、またはペルフルオロ（部分塩素化アルコキシアルキル）基が好ましい。

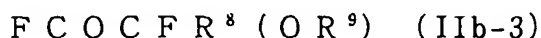
$R^2$  がペルハロゲノアルキル基である場合の炭素数は、1 ～ 20 が好ましく、炭素数 1 ～ 10 が特に好ましい。該基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。ペルハロゲノアルキル基が直鎖構造である場合には、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CClF_2$ 、 $-CBrF_2$ 、または  $-CF_2CFClCF_2Cl$  等が挙げられる。ペルハロゲノアルキル基が分岐構造である場合には、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-C(CF_3)_3$  等が挙げられる。

$R^2$  が、ペルハロゲノ（アルコキシアルキル）基である場合、アルコキシアルキル基部分の構造は、炭素数 1 ～ 20（好ましくは炭素数 1 ～ 10）のアルキル基中に存在する水素原子の 1 個が炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換された構造であるのが好ましい。

$R^2$  が、ペルハロゲノ（アルコキシアルキル）基である場合の例としては、 $-CF(OCF_2CF_2CF_3)CF_3$ 、 $-CF(OCF_2CF_2CF_2CFClCF_2Cl)CF_3$ 、 $-CF(OCF_2CF_2Br)CF_3$  等が

挙げられる。

化合物 (IIb-2) は、生成物の有用性の点から、下記化合物 (IIb-3) (ただし、 $R^8$ 、 $R^9$ はそれぞれ独立に、ペルハロゲノアルキル基を示す。)、 $-CF_2CFClCF_2Cl$ である化合物 (IIb-2)、または、 $CF_3CF_2COF$ が好ましい。



化合物 (II) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

$CF_3CF_2COF$ 、  
 $CF_2ClCFC1CF_2COF$ 、  
 $CF_2ClCF_2CFC1COF$ 、  
 $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOF$ 、  
 $CF_3(CF_2ClCFC1CF_2CF_2O)CFCOF$ 、  
 $CClF_2COF$ 、  
 $CBrF_2COF$ 、  
 $CF_3(CF_2BrCF_2O)CFCOF$ 、  
 $CF_3[CF_2ClCFC1CF_2CF(CF_3)O]CFCOF$ 、  
 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$ 、  
 $CF_3(CH_3CH_2CH_2O)CFCOF$ 、  
 $CH_2ClCHClCH_2COCl$ 。

化合物 (II) としては、 $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOF$  が特に好ましい。該化合物は、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) の中間体として容易に入手できる。

化合物 (I) と化合物 (II) との反応は、 $E^1$  および  $E^2$  の構造およびそれらの組み合わせに応じて公知の反応方法および条件を適用して実施できる。たとえば  $E^1$  が  $-CH_2OH$  である化合物 (Ia) と、 $E^2$  が  $-COX$  である化合物 (IIb) の反応は、公知の反応条件により実施できる。該反応は、溶媒 (以下、溶媒 1 という。) の存在下に実施し

てもよいが、溶媒 1 の不存在下を実施するのが容積効率の点から好ましい。溶媒 1 を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルム、トリエチルアミン、またはトリエチルアミンとテトラヒドロフランとの混合溶媒が好ましい。溶媒 1 の使用量は、化合物 (Ia) と化合物 (IIb) の総量に対して 50 ~ 500 質量%とするのが好ましい。

化合物 (Ia) と化合物 (IIb) との反応では、HX で表される酸が発生する。化合物 (IIb) として、X がフッ素原子である化合物を用いた場合には HF が発生するため、HF の捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物 (NaF、KF が好ましい) やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。HF の捕捉剤は、化合物 (Ia) または化合物 (IIb) が酸に不安定な化合物である場合には、使用したほうがよい。また、HF の捕捉剤を使用しない場合には、HF を窒素気流に同伴させて反応系外に排出するのが好ましい。アルカリ金属フッ化物を用いる場合の量は化合物 (IIb) に対して 1 ~ 10 倍モルとするのが好ましい。

化合物 (Ia) と化合物 (IIb) との反応温度は、通常の場合、-50℃以上であるのが好ましく、+100℃以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力 (ゲージ圧、以下同様) は常圧 ~ 2 MPa が好ましい。

#### [化合物 (III) についての説明]

化合物 (I) と化合物 (II) との反応では化合物 (III) が生成する。化合物 (III) 中の  $R^A$  は化合物 (I) における  $R^A$ 、 $R^B$  は化合物 (II) における  $R^B$  と同一の基である。E は、 $E^1$  と  $E^2$  とが反応して形成された 2 価連結基であり、上記の基が挙げられる。化合物 (III) の分子量は 200 ~ 1000 であるのが、液相中でのフッ素化反応を円滑に行いうる点で好ましい。分子量が小さすぎると化合物 (III) が気化しやすくなるため、液相でのフッ素化反応時に気相中で分解反応が

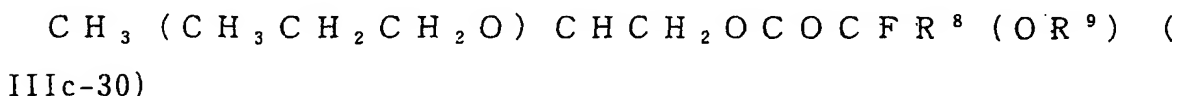
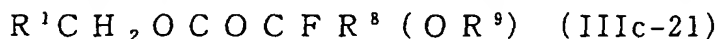
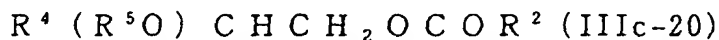
起こるおそれがある。一方、分子量が大きすぎると化合物(III)の精製が困難になるおそれがある。

また、化合物(III)中のフッ素含量は前記の量が好ましい。化合物(III)としては、化合物(Ia)と化合物(IIb)との反応で生成する化合物(IIIc)が好ましく、さらに、化合物(Ia-1)と化合物(IIb-1)との反応により生成する化合物(IIIc-1)が特に好ましく、化合物(Ia-2)と化合物(IIb-2)との反応で生成する化合物(IIIc-2)がとりわけ好ましい。



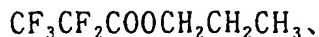
ただし、 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^A H$ 、 $R^{B F^1}$ 、 $R^1$ 、および $R^2$ は、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。

化合物(IIIc-2)は、 $R^1$ が $R^4 (R^5 O) C H -$ である化合物(IIIc-20)、 $R^2$ が $-C F R^8 (O R^9)$ である化合物(IIIc-21)、または $R^1$ がエチル基、 $R^2$ がペンタフルオロエチル基である場合の $C F_3 C F_2 C O O C H_2 C H_2 C H_3$ が好ましい。さらに、化合物(IIIc-2)は、 $R^1$ が $R^4 (R^5 O) C H -$ であり、かつ、 $R^2$ が $-C F R^8 (O R^9)$ である化合物(IIIc-3)が好ましく、とりわけ化合物(IIIc-30)が好ましい。



化合物(III)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

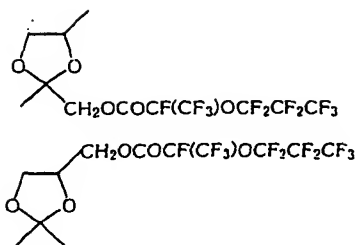
[化1]



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_5\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CClF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CBrF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、  
 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_2\text{Cl}]\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_3$ 。

[化 2]

$\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{Ph}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、  
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、



上記新規な化合物（III）は、フッ素樹脂原料の中間体として有用であり、後述する反応によりフッ素樹脂原料に導かれうる。特に新規な化合物（III）において分子末端に $-\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ を有する化合物は、重合性不飽和基を2つ有するフッ素樹脂原料に導かれうる。

化合物（I）と化合物（II）との反応で生成した化合物（III）を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行っても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよく、次の工程におけるフッ素化反応を安全に行う観点から、該粗生成物中の化合物（III）を分離精製するのが望ましい。

該粗生成物の精製方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

#### [化合物（IVd）についての説明]

つぎに本発明においては、該化合物（III）を液相中でフッ素化して化合物（IV）とする。液相中でのフッ素化は、化合物（IIIc）をフッ素ガスを用いて溶媒中でフッ素化する方法（フッ素化法－1）、または、電解フッ素化（フッ素化法－2）によるのが好ましく、特にフッ素化法1が好ましい。

フッ素化法－2でフッ素化を行う場合には、無水フッ化水素酸に化合物（III）を溶解して溶液とし、この溶液を電解槽中で電解することにより化合物（III）をフッ素化して化合物（IV）とするのが好ましい。

フッ素化法－１でフッ素化を行う場合には、化合物（III）とフッ素ガスとを溶媒（以下、溶媒２という。）中で反応させて、化合物（IV）とする。フッ素ガスは、そのままを用いても、不活性ガスで希釈されたフッ素ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガスが特に好ましい。窒素ガス中のフッ素ガス量は特に限定されず、１０％以上とするのが効率の点で好ましく、２０％以上とするのが特に好ましい。

フッ素化法－１に用いる溶媒２としては、C－H結合を含まずC－F結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子、および酸素原子から選ばれる１種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒２としては、化合物（III）の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物（III）を１質量％以上溶解しうる溶媒、特に５質量％以上溶解しうる溶媒を用いるのが好ましい。

溶媒２の例としては、化合物（IIb-2）、後述する化合物（IVd-2）、ペルフルオロアルカン類（FC－72等）、ペルフルオロエーテル類（FC－75、FC－77等）、ペルフルオロポリエーテル類（商品名：クライトックス、フォンブリン、ガルデン、デムナム等。）、クロロフルオロカーボン類（商品名：フロンループ）、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン〔たとえば、ペルフルオロトリアルキルアミン等〕、不活性流体（商品名：フロリナート）等が挙げられる。このうち、ペルフルオロトリアルキルアミン、化合物（V）または化合物（VI）（好ましくは化合物（IIb-2）、化合物（IV）（好ましくは化合物（IVd-2））が好ましい。特に化合物（IV）、化合物（V）または化合物（VI）を用いた場合には反応後の後処理が容易になる利点がある。溶媒２の量は、化合物（III）に対し

て、5倍質量以上が好ましく、特に10～100倍質量が好ましい。

フッ素化法1のフッ素化反応の反応形式は、バッチ方式または連続方式が好ましく、特に、反応収率と選択率の点から、以下に説明する連続方式（その2）が好ましい。またフッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても、連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したものを使用してもよい。

〔連続方式（その1）〕反応器に、化合物（III）と溶媒2とを仕込み、攪拌を開始する。所定の反応温度と反応圧力で、フッ素ガスを、連続的に供給しながら反応させる方法。

〔連続方式（その2）〕反応器に溶媒2を仕込み、攪拌を開始する。所定の反応温度と反応圧力で、化合物（III）と溶媒2とフッ素ガスとを所定のモル比で連続的かつ同時に供給する方法。

連続方式（その2）において化合物（III）を供給する際には、選択率を向上させ、副生成物量を抑制させることから、溶媒2で希釈した化合物（III）を供給することが好ましい。また、連続方式（その2）において化合物（III）を溶媒で希釈する際には、化合物（III）に対する溶媒2の量を5倍質量以上とするのが好ましく、特に10倍質量以上とするのが好ましい。

フッ素化反応に用いるフッ素量は、バッチ方式で反応を実施する場合には、化合物（III）中の水素原子に対して、フッ素原子の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを仕込むのが好ましく、特に1.5倍当量以上となるようにフッ素ガスを使用するのが選択率の点から好ましい。また、連続プロセスで反応を実施する場合には、化合物（III）中の水素原子に対して、フッ素原子量が過剰当量となるようにフッ素ガスを供給し続けるのが好ましく、特に化合物（III）に対して1.5倍当量以上となるようにフッ素ガスを供給し続けることが、選択率の点から好ましい。

フッ素化法 1 のフッ素化反応の反応温度は、2 価連結基 (E) の構造により変更されうるが、通常は  $-60^{\circ}\text{C}$  以上かつ化合物 (III) の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から  $-50^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$  が特に好ましく、 $-20^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$  がとりわけ好ましい。フッ素化反応の反応圧力は特に限定されず、常圧  $\sim 2\text{ MPa}$  が、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

さらに、フッ素化法 1 を効率的に進行させるためには、反応系中に C-H 結合含有化合物を添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましい。たとえば、バッチ方式反応においては、フッ素化反応後期に C-H 結合含有化合物を反応系中に添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましい。連続方式反応においては、C-H 結合含有化合物を供給する、または、紫外線を照射する、のが好ましい。これにより、反応系中に存在する化合物 (III) を効率的にフッ素化でき、反応率を飛躍的に向上させうる。紫外線照射時間は、0.1  $\sim$  3 時間であるのが好ましい。

C-H 結合含有化合物としては、化合物 (III) 以外の有機化合物であり、特に芳香族炭化水素が好ましく、とりわけベンゼン、トルエン等が好ましい。該 C-H 結合含有化合物の添加量は、化合物 (III) 中の水素原子に対して 0.1  $\sim$  10 モル%であるのが好ましく、特に 0.1  $\sim$  5 モル%であるのが好ましい。

C-H 結合含有化合物は、反応系中にフッ素ガスが存在する状態で添加するのが好ましい。さらに、C-H 結合含有化合物を加えた場合には、反応系を加圧するのが好ましい。加圧時の圧力としては、0.01  $\sim$  5 MPa が好ましい。

化合物 (III) のフッ素化反応では、化合物 (IV) が生成する。化合物 (IV) 中の  $\text{R}^{\text{AF}}$  は、 $\text{R}^{\text{A}}$  に対応する基、 $\text{R}^{\text{BF}}$  は  $\text{R}^{\text{B}}$  に対応する基で

ある。 $R^A$ および $R^B$ が、それぞれ1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基である場合の $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、それぞれ、 $R^A$ および $R^B$ と同一の基、または、 $R^A$ および $R^B$ の基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基である。 $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、フッ素置換された基であるのが好ましく、該基中には、非置換の水素原子が存在していてもよい。基中の水素原子量は、目的に応じて適宜変更するのが好ましい。

また、 $R^A$ および $R^B$ 中に水素原子が存在する化合物（III）をフッ素化した場合には、生成する化合物（IV）中の $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、水素原子が存在する基であっても存在しない基であってもよく、水素原子が存在しない基であるのが好ましく、特に $R^A$ および $R^B$ 中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であるのが好ましい。

また、 $R^A$ および $R^B$ 中の水素原子が存在しても該水素原子がフッ素化を受けない場合や、 $R^A$ および $R^B$ がペルハロゲン基である化合物（III）を用いた場合には、化合物（IV）における $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、それぞれ $R^A$ および $R^B$ と同一の基である。 $R^A$ および $R^B$ が、1価有機基（ $R^H$ ）である場合の $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、それぞれ、該 $R^H$ に対応する $R^{HF}$ である。

液相中でのフッ素化反応では、フッ素原子が導入される位置を調節するのが難しいことから、化合物（IV）中の $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は水素原子を含まない基であるのが好ましい。すなわち、 $R^A$ および $R^B$ が、それぞれ水素原子を含む基である化合物（III）を用いた場合には、該水素原子の全てがフッ素原子に置換された $R^{AF}$ および $R^{BF}$ を有する化合物（IV）となるのが好ましい。

$R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、それぞれペルフルオロ1価飽和炭化水素基、ペルフルオロ（部分ハロゲン1価飽和炭化水素）基、ペルフルオロ（ヘ

テロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基、またはペルフルオロ [ 部分ハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) ] 基が好ましい。

$E^F$  は、E と同一の基、または E がフッ素化された基である。後者の基である場合の例としては、E 中に存在する水素原子の 1 個以上がフッ素化された基、または E 中に  $-CH=CH-$  部分が存在する場合には、該部分にフッ素原子が付加して  $-CF_2CF_2-$  となった基、等が挙げられる。また、化合物 (IV) は化合物 (III) とは同一構造ではないことから、 $R^{AF}$ 、 $R^{BF}$ 、および  $E^F$  の少なくとも 1 個以上は、それぞれ、対応する  $R^A$ 、 $R^B$ 、および E とは異なる構造である。すなわち、 $R^A$ 、 $R^B$ 、E の少なくとも 1 つはフッ素化反応で変化した基である。

化合物 (IV) としては、E が  $-CH_2OCO-$  である化合物 (III) のフッ素化により生成する化合物 (IVd) が好ましく、化合物 (IIIc-1) を完全フッ素化した化合物 (IVd-1) が好ましく、とりわけ化合物 (IIIc-2) を完全フッ素化した化合物 (IVd-2) が好ましい。



ただし、

$R^{AF}$  および  $R^{BF}$  : 化合物 (IV) における意味と同じ意味。

$R^{AF1}$  :  $R^{AF1}$  は  $R^{AH}$  に対応する基であり、 $R^{AH}$  が水素原子を含む基である場合には、該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であり、 $R^{AH}$  が水素原子を含まない基である場合には、 $R^{AH}$  と同一の基。

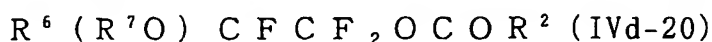
$R^{BF1}$  : ペルハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、またはペルハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基。

$R^3$  :  $R^1$  に対応する基であり、 $R^1$  が水素原子を含まない基である場

合には  $R^1$  と同一の基であり、 $R^1$  が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基である。

$R^2$ : (IIIc-2) における  $R^2$  と同一の基である。

さらに、化合物 (IVd-2) は、有用性の点から、 $R^3$  が  $R^6 (R^7O) CF-$  である場合の化合物 (IVd-20)、 $R^2$  が  $-CFR^8(OR^9)$  である場合の化合物 (IVd-21)、または  $R^2$  および  $R^3$  がペルフルオロエチル基である場合の、ペルフルオロ (プロピオン酸プロピル) が好ましい。



ただし、

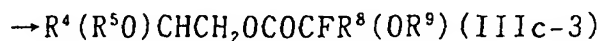
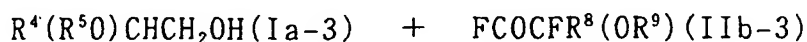
$R^2$ 、 $R^3$ : 上記と同じ意味。

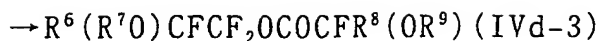
$R^6$ :  $R^4$  に対応する基であり、 $R^4$  が水素原子を含まない基である場合には  $R^4$  と同一の基であり、 $R^4$  が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

$R^7$ :  $R^5$  に対応する基であり、 $R^5$  が水素原子を含まない基である場合には  $R^5$  と同一の基であり、 $R^7$  が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

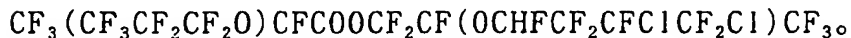
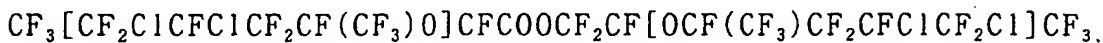
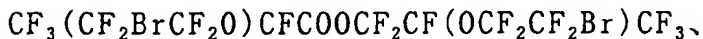
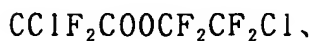
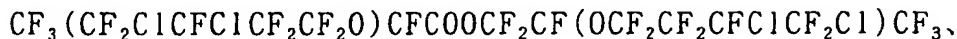
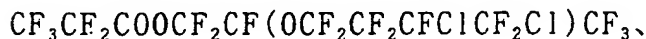
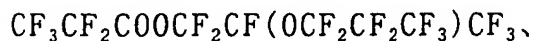
$R^8$ 、 $R^9$ : 上記と同じ意味。

さらに、化合物 (IVd-2) は、 $R^3$  が  $R^6 (R^7O) CF-$  であり、かつ、 $R^2$  が  $-CFR^8(OR^9)$  である場合の化合物 (IVd-3) が好ましい。該化合物 (IVd-3) は、以下の製造ルートで製造できる。すなわち、化合物 (Ia-3) と化合物 (IIb-3) を反応させて化合物 (IIIc-3) とし、該化合物 (IIIc-3) を液相中でフッ素化 (好ましくは、フッ素ガスとを溶媒中で反応させる) することにより得られる。ただし、式中の記号は、上記と同じ意味を示す。

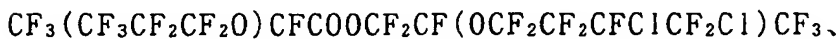
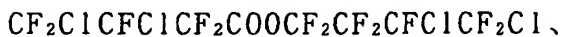
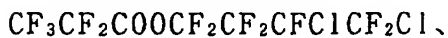
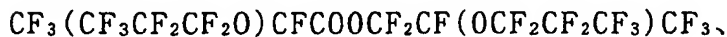


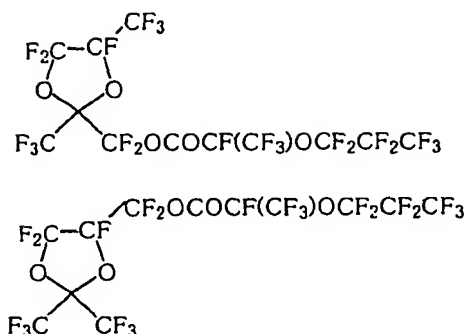


化合物 (IV) の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。



[ 化 3 ]





化合物 (III) を液相中でフッ素化する反応において、水素原子をフッ素原子に置換する反応がおきた場合には、H F が副生する。副生した H F を除去するには、反応系中に H F の捕捉剤を共存させる、または反応器ガス出口で H F 捕捉剤と出口ガスを接触させるのが好ましい。該 H F 捕捉剤としては、前述のものと同様のものを用いられ、N a F が好ましい。

反応系中に H F 捕捉剤を共存させる場合の量は、化合物 (III) 中に存在する全水素原子量に対して 1 ~ 20 倍モルが好ましく、1 ~ 5 倍モルが好ましい。反応器ガス出口に H F 捕捉剤をおく場合には、(1) 冷却器 (10℃ ~ 室温に保持するのが好ましく、特には約 20℃ に保持するのが好ましい。)(2) N a F ペレット充填層、および (3) 冷却器 (-78℃ ~ +10℃ に保持するのが好ましく、-30℃ ~ 0℃ に保持するのが好ましい) を (1) - (2) - (3) の順に直列に設置するのが好ましい。なお、(3) の冷却器からは凝集した液を反応器に戻すための液体返送ラインを設置してもよい。

フッ素化反応で得た化合物 (IV) を含む粗生成物は、そのまま次の工程に用いてもよく、精製して高純度のものにしてもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙げられる。

#### [化合物 (Ve) についての説明]

本発明においては、さらに化合物 (IV) を変換して化合物 (V) と

する。該変換反応は、化合物(IV)中の $E^F$ を $E^{F1}$ と $E^{F2}$ とに切断する反応である。変換反応の方法および条件は、化合物(IV)の構造により適宜変更されうる。化合物(IV)が化合物(IVd)である場合の変換反応は、 $-CF_2OCO-$ を切断する反応である。

化合物(IVd)の変換反応は、熱分解反応または求核剤もしくは求電子剤の存在下に行なう分解反応により実施するのが好ましい。該反応により $E^{F1}$ と $E^{F2}$ が $-COF$ である化合物(Ve)および化合物(VIf)が生成する。

熱分解反応は、化合物(IVd)を加熱することにより実施できる。熱分解反応の反応形式としては、化合物(IVd)の沸点とその安定性により選択するのが好ましい。たとえば、気化しやすい化合物(IVd)を熱分解する場合には、気相で連続的に分解させて、得られた化合物(Ve)を含む出口ガスを凝縮、回収する気相熱分解法を採用しうる。

気相熱分解法の反応温度は $50 \sim 350^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ が特に好ましく、とりわけ $150 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましい。また、反応には直接は関与しない不活性ガスを反応系中に共存させてもよい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素等が挙げられる。不活性ガスは化合物(IVd)に対して $0.01 \sim 50$ 体積%程度を添加するのが好ましい。不活性ガスの添加量が多いと、生成物回収量が低減することがある。該気相分解法の方法および条件は、化合物(IVd)の範疇に含まれる化合物に適用できる。

一方、化合物(IV)が気化しにくい化合物である場合には、反応器内で液のまま加熱する液相熱分解法を採用するのが好ましい。この場合の反応圧力は限定されない。通常の場合、化合物(Ve)を含む生成物は、より低沸点であることから、生成物を気化させて連続的に抜き出す反応蒸留形式による方法で得るのが好ましい。また加熱終了後に反応器中から一括して生成物を抜き出す方法であってもよい。この液

相熱分解法の反応温度は50～300℃が好ましく、特に100～250℃が好ましい。

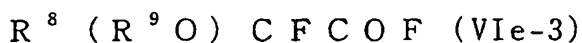
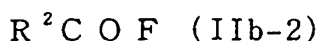
液相熱分解法で熱分解を行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒（以下、溶媒3という。）の存在下に行ってもよい。溶媒3としては、化合物（IVd）と反応せず、かつ化合物（IVd）と相溶性のあるもので、生成する化合物（Ve）と反応しないものであれば特に限定されない。また、溶媒3としては、化合物（Ve）の精製時に分離しやすいものを選定するのが好ましい。溶媒3の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロナフタレンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマー（たとえば、商品名：フロンループ）、が好ましい。また、溶媒3の量は化合物（IVd）に対して10～1000質量%が好ましい。

また、化合物（IVd）を液相中で求核剤または求電子剤と反応させて分解させる場合、該反応は、無溶媒で行っても、溶媒（以下、溶媒4という。）の存在下に行ってもよい。溶媒4としては、溶媒3と同一のものがよい。求核剤としてはフルオリドアニオン（ $F^-$ ）が好ましく、特にアルカリ金属のフッ化物由来のフルオリドアニオンが好ましい。アルカリ金属のフッ化物としては、 $NaF$ 、 $NaHF_2$ 、 $KF$ 、 $CsF$ がよく、これらのうち経済性の面から $NaF$ がとくに好ましい。

求核剤（たとえば $F^-$ ）を用いた場合には、化合物（IVd）のエステル結合中に存在するカルボニル基に $F^-$ が求核的に付加し、 $R^{AF}CF_2O^-$ が脱離するとともに酸フルオリド〔化合物（VI f）〕が生成する。 $R^{AF}CF_2O^-$ からはさらに $F^-$ が脱離して酸フルオリド〔化合物（Ve）〕が生成する。脱離した $F^-$ は別の化合物（IVd）分子と同様に反応する。したがって、反応の最初に用いた求核剤は触媒量であってもよく、過剰に用いてもよい。すなわち $F^-$ 等の求核剤の量は化合物（IVd）

）に対して 1 ～ 500 モル % が好ましく、10 ～ 100 モル % が特に好ましく、とりわけ 5 ～ 50 モル % が好ましい。反応温度は、 $-30^{\circ}\text{C}$  ～ 溶媒または化合物 (IVd) の沸点までの間が好ましく、 $-20^{\circ}\text{C}$  ～  $250^{\circ}\text{C}$  がとくに好ましい。この方法も、反応蒸留形式で実施するのが好ましい。

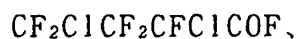
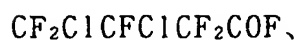
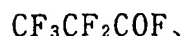
化合物 (IVd) の変換反応では化合物 (Ve) および／または化合物 (VI f) が、化合物 (IVd-1) の変換反応では化合物 (Ve-1) および／または化合物 (VI f-1) が、化合物 (IVd-2) の熱分解では化合物 (Ve-2) および／または化合物 (IIb-2) が、化合物 (IVd-3) の熱分解では化合物 (Ve-3) および／または化合物 (VI e-3) が生成する。



ただし、 $\text{A}^{\text{F}}$ 、 $\text{B}^{\text{F}}$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 、 $\text{R}^{\text{B}^{\text{F}^1}}$  の意味は上記と同じ意味を示し、 $\text{R}^{\text{A}^{\text{F}^1}}$  は  $\text{R}^{\text{A}^{\text{H}}}$  に対応する基であり、それぞれ、ペルハロゲノ 1 価飽和炭化水素基、または、ペルハロゲノ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基。

化合物 (Ve) の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

[化 4]



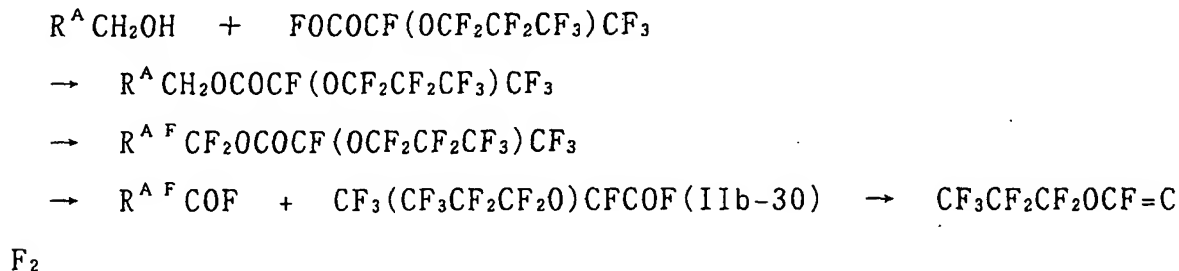
$\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{C}1\text{CFC}1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{C}1\text{CFC}1\text{CF}_2\text{CHF}0)\text{CFCOF}$ 。

[化 5]

$\text{FCOCF}(\text{O}(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、  
 $\text{FCO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{Cy}^{\text{F}}$ 、

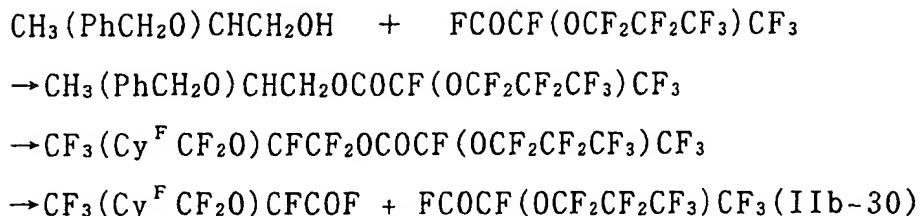
得られる化合物 (Ve) および／または化合物 (VI f) のうち、分子末端に「 $\text{C}^1\text{F}-\text{C}^2-\text{COF}$ 」なる部分構造を必須とする化合物は、公知の反応 (Methods of Organic Chemistry, 4, Vol. 10b, Part 1, p. 703等) により分子末端を「 $\text{C}^1=\text{C}^2$ 」に変換してフッ素樹脂原料に導きうる。すなわち、新規な化合物 (Ve) および／または化合物 (VI f) は、フッ素樹脂原料の前駆体として有用な化合物である。また、新規な化合物 (III c) および化合物 (IV d) は、該前駆体の中間体として有用な化合物である。

本発明により提供される新規化合物は、たとえば以下の方法に説明する方法で有用なフッ素樹脂原料に導きうる。すなわち、 $\text{R}^{\text{B}}$  および  $\text{R}^{\text{BF}}$  が  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}-$  である場合の化合物 (II b) または化合物 (III c) は、以下のルートにより有用なフッ素樹脂原料 ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ) の前駆体である化合物 (II b-30) に導かれる。たとえば、 $\text{R}^{\text{B}}$  および  $\text{R}^{\text{BF}}$  が  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}-$  である製造ルートは以下で示される。

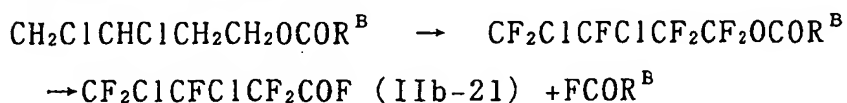


また、化合物 (II b) の  $\text{R}^{\text{A}}$  中に不飽和結合が存在 (たとえば、 $\text{R}^{\text{A}}$  中

にフェニル基が存在) する場合には、下記反応で生成物 (IIb-30) が得られる。



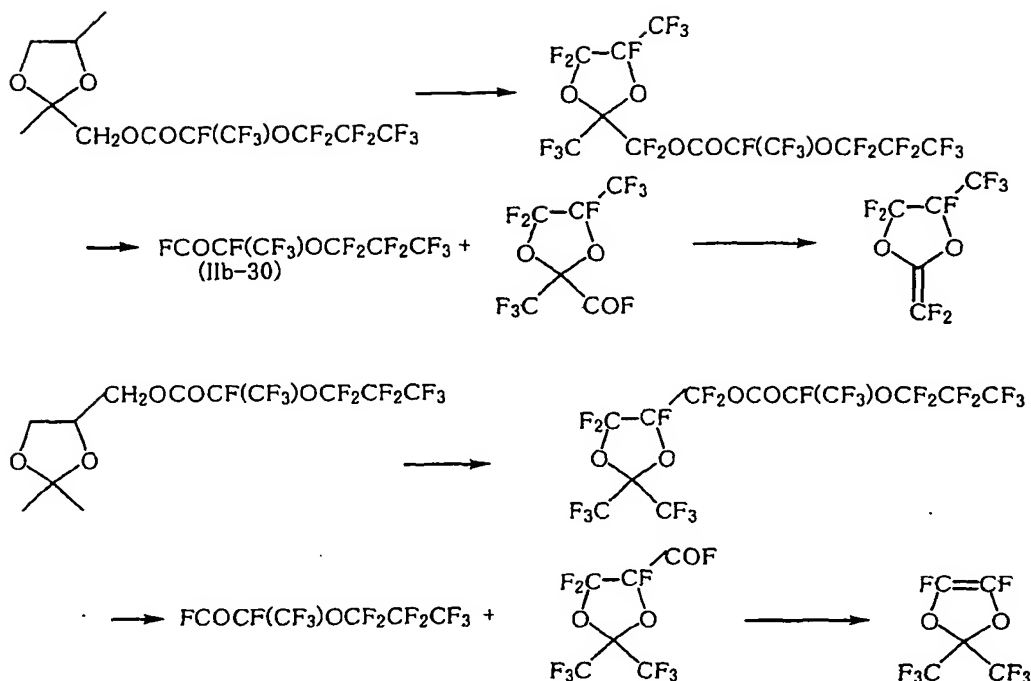
また、化合物 (IIb-1) において  $\text{R}^{\text{A}}$  が  $\text{CH}_2\text{CHClCHCl}$  である場合には以下の製造ルートでペルフルオロ (ブテニルビニルエーテル)  $[\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2]$  原料として有用な化合物 (IIb-21) が導かれる。



また、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  は本発明の方法により、ペンタフルオロプロピオニルフルオリド原料として有用な  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$  (IIb-20) に導きうる。化合物 (IIb-20) は、ヘキサフルオロピレンオキシドの二量化反応の反応系に添加することにより、効率よく化合物 (IIb-30) が製造できる (特開平 11-116529 等)。

また、化合物 (IIb) の  $\text{R}^{\text{A}}$  がジオキソラン骨格を有する化合物である場合、化合物 (IIb-30) を生成するとともに、以下の製造ルートにより公知のフッ素樹脂原料に導かれうる。

33



#### [種々の製造プロセスについての説明]

化合物 (IV) の変換反応では、化合物 (V) とともに化合物 (VI) が生成する。本発明の製造方法における目的化合物は、化合物 (V) のみ、化合物 (VI) のみ、および化合物 (V) と化合物 (VI) の両方、のいずれであってもよい。

さらに、本発明の製造方法においては、化合物中の基の選択を工夫することで、効率的な下記プロセス 1～3 となしうる。ただし、以下において定義を記さない基は、上記と同じ意味を示す。

#### [プロセス 1]

化合物 (V) と化合物 (VI) とが同一化合物になるように基を選択したプロセス。該プロセスは、生成物を分離する工程を省略できる。

たとえば、化合物 (IVd) における  $\text{R}^{\text{AF}}$  と  $\text{R}^{\text{BF}}$  が同一構造となるように基を選択した場合、同様に化合物 (IVd-1) における  $\text{R}^{\text{AF}1}$  と  $\text{R}^{\text{BF}1}$  とが同一構造となるように基を選択した場合、が挙げられる。該プロ

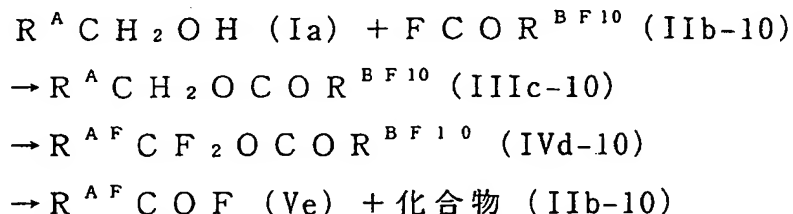
セス 1 の具体例は、プロセス 3 において例示される。

[プロセス 2]

生成する化合物 (VI) が化合物 (II) と同一構造となるように化合物 (II) の基を選択したプロセス。該プロセスによれば、生成した化合物 (VI) (=化合物 (II)) を再び化合物 (I) との反応に用いることができ、本発明の製造方法を連続製造方法とできる。

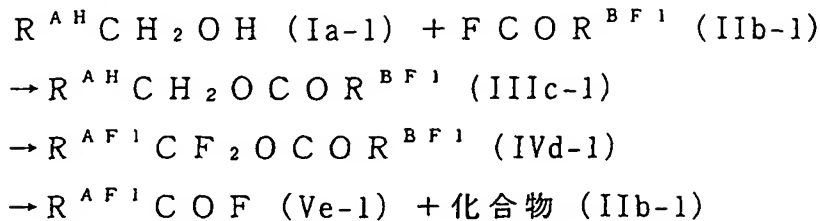
プロセス 2 の具体例としては、化合物 (IIb) 中の  $R^{BF}$  としてペルハロゲノ基を用いた例が挙げられる。たとえば、化合物 (IIb) として化合物 (IIb-10) を用いた場合には、以下の製造プロセスとなしうる。

すなわち、化合物 (Ia) と化合物 (IIb-10) を反応させて化合物 (IIIc-10) とし、該化合物 (IIIc-10) を液相中でフッ素化して化合物 (IVd-10) とし、つぎに該化合物 (IVd-10) を変換（好ましくは熱分解反応）することにより、化合物 (Ve) および化合物 (IIb-10) を得て、該化合物 (IIb-10) の一部または全部を再び化合物 (Ia) との反応に用いる化合物 (Ve) の連続製造方法である。

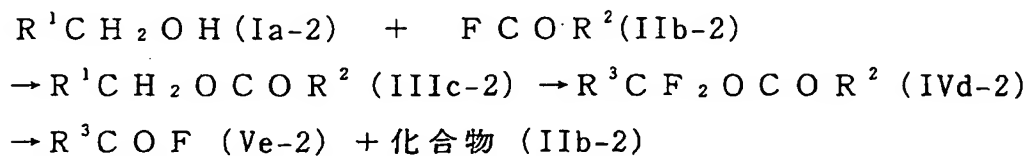


同様に、化合物 (Ia-1) と化合物 (IIb-1) を反応させて化合物 (IIc-1) とし、該化合物 (IIc-1) とフッ素ガスとを溶媒中で反応させて化合物 (IVd-1) とし、つぎに該化合物 (IVd-1) を変換（好ましくは熱分解）して化合物 (Ve-1) とともに化合物 (IIb-1) を得る第 1 工程を行い、つぎに、第 1 工程の熱分解で得た化合物 (IIb-1) を用いて第 1 工程と同じ反応を行い化合物 (Ve-1) とともに化合物 (IIb-1) を得る第 2 工程を行い、さらに、第 2 工程の熱分解で得た化合物 (IIb-1) を用いて第 2 工程と同じ工程を繰り返すことによる化合物 (Ve-1)

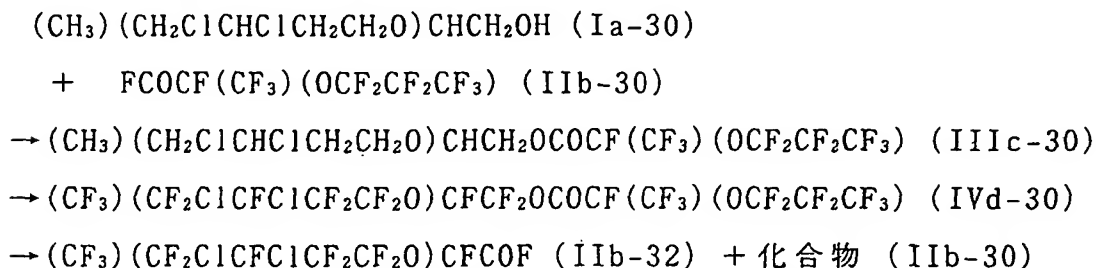
の連続製造方法である。



具体的には、化合物 (Ia-2) と化合物 (IIb-2) とを反応させて化合物 (IIIc-2) とし、該化合物 (IIIc-2) を液相中でフッ素化して化合物 (IVd-2) とし、該化合物 (IVd-2) を変換 (好ましくは熱分解反応) して化合物 (Ve-2) とともに化合物 (IIb-2) を得て、つぎに化合物 (IIb-2) の一部または全部を再び化合物 (Ia-2) との反応に用いる連続製造方法である。

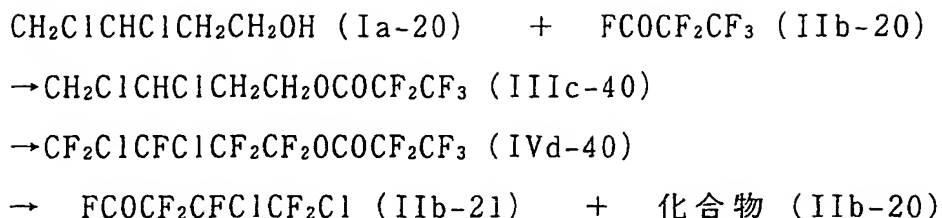


同様に、化合物 (Ia-30) と化合物 (IIb-30) を用いた下記製造ルートにおいて、生成した化合物 (IIb-30) を再び化合物 (Ia-30) との反応に用いることによる連続製造方法である。



化合物 (IIb-32) は、公知の方法によりフッ素樹脂の原料  $[C F_2 = C F C F_2 C F_2 O C F = C F_2]$  に導かれる。

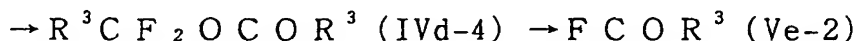
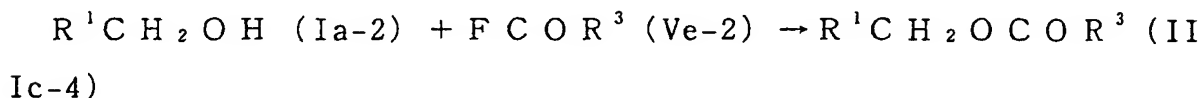
また、同様に化合物 (Ia-20) と化合物 (IIb-20) を用いた下記製造ルートにおいて、生成した化合物 (IIb-20) を再び化合物 (Ia-20) との反応に用いることにより連続製造方法とできる。



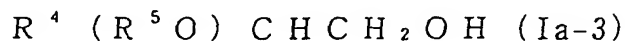
[プロセス 3]

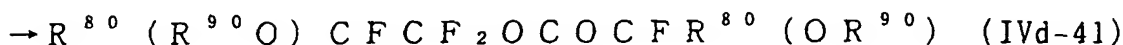
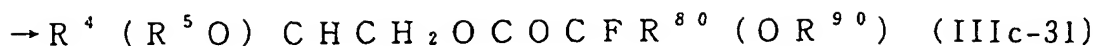
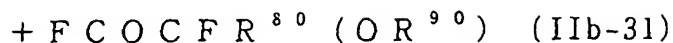
生成する化合物 (V) と化合物 (VI) が同一構造であり、かつ、化合物 (II) とも同一構造となるように基を選択して実施するプロセス。該プロセスにおいては、生成物を分離する必要がなく、かつ生成した化合物の一部または全部を再び化合物 (I) との反応に用いることから特に好ましい。

たとえば、化合物 (Ia-2) と化合物 (Ve-2) を反応させて化合物 (IIc-4) とし、液相中で該化合物 (IIc-4) をフッ素化して化合物 (IVd-4) とし、つぎに該化合物 (IVd-4) を変換（好ましくは熱分解）することにより化合物 (Ve-2) を製造する方法。および生成した化合物 (Ve-2) の一部または全部を、再び化合物 (Ia-2) との反応に用いることによる化合物 (Ve-2) の連続製造方法である。



同様に、化合物 (Ia-3) と化合物 (IIb-31) を反応させて化合物 (IIc-31) とし、該化合物 (IIc-31) とフッ素ガスとを溶媒中で反応させて化合物 (IVd-41) とし、つぎに該化合物 (IVd-41) を変換（好ましくは熱分解）することを特徴とする化合物 (IIb-31) の製造方法。および生成した化合物 (IIb-31) の一部または全部を、再び化合物 (Ia-3) との反応に用いることによる化合物 (IIb-31) の連続製造方法である。





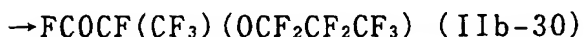
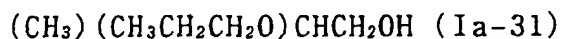
→化合物 (IIb-31)

ただし、

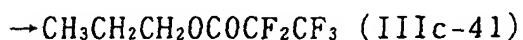
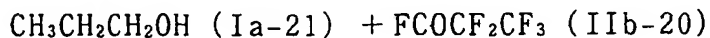
$\text{R}^{80}$ :  $\text{R}^4$ に対応する基であり、 $\text{R}^4$ が水素原子を含まない基である場合には  $\text{R}^4$ と同一の基であり、 $\text{R}^4$ が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子で置換された基。

$\text{R}^{90}$ :  $\text{R}^5$ に対応する基であり、 $\text{R}^5$ が水素原子を含まない基である場合には、 $\text{R}^5$ と同一の基であり、 $\text{R}^5$ が水素原子を含む基である場合には、該基中の水素原子の全てがフッ素原子で置換された基。

具体的には、化合物 (Ia-31) と化合物 (IIb-30) を用いた下記製造ルートによる化合物 (IIb-30) の連続製造方法がある。

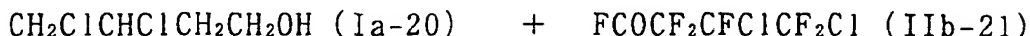


上記方法における、化合物 (IIIc-310)、および、化合物 (IVd-410) は新規化合物である。これらの化合物からは、化合物 (IIb-30) が得られる。化合物 (IIb-30) は、公知の方法によって、フッ素樹脂原料であるペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) に導かれる。また、化合物 (Ia-21) と化合物 (IIb-20) を用いた場合には、下記製造ルートによる化合物 (IIb-20) の連続製造方法がある。



→化合物 (IIb-20)

同様に具体的には、化合物 (Ia-20) と化合物 (IIb-21) を用いた下記製造ルートによる化合物 (IIb-21) の連続製造方法がある。



→ $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{Cl (IIIc-42)}$

→ $\text{CF}_2\text{C1CFC1CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{Cl (IVd-42)}$

→化合物 (IIb-21)

本発明の製造方法によれば、安価に入手が可能な原料である化合物 (I) および化合物 (II) を用いて、種々の含フッ素化合物を製造できる。化合物 (I) および化合物 (II) としては、 $R^A$  構造または  $R^B$  構造が異なる種々の化合物が市販されており、安価に入手できる。そして、本発明の製造方法によれば、この原料化合物から、短い工程かつ高い収率で酸フルオリド化合物等の含フッ素化合物が製造できる。また、本発明の方法を用いることにより、従来の方法では入手が困難であった低分子の含フッ素化合物や、複雑な構造の含フッ素化合物を容易に合成できる。また本発明の製造方法は上記に具体例として記載した化合物に限定されず、種々の化合物に応用できる、汎用性に優れた方法であることから、好みの骨格を有する含フッ素化合物を自由に製造できる。また、 $R^A$  および  $R^B$  の構造を選択することにより、本発明の方法は連続プロセスとなりうる。

さらに、本発明によれば、フッ素樹脂原料として用いる新規な酸フルオリド化合物またはその中間体が提供される。

なお、上記において、本発明製造方法の反応条件（たとえば、各化合物の反応量、温度、圧力、など）等を化合物 (Ia)、化合物 (IIb)、化合物 (IIIc)、化合物 (IVd)、化合物 (Ve) について具体的に説明したが、これら化合物に包含される各化合物、および化合物 (I) ~ (IV) を用いた場合もまた、上記反応条件を適用しうる。具体的に

は、たとえば化合物 (Ia) においては化合物 (Ia-1)、化合物 (Ia-2)、化合物 (Ia-3) 等が、化合物 (IIb) においては化合物 (IIb-1)、化合物 (IIb-2)、化合物 (IIb-3) 等が、化合物 (IIIc) においては化合物 (IIIc-1)、化合物 (IIIc-2)、化合物 (IIIc-3) 等が、化合物 (IVd) においては化合物 (IVd-1)、化合物 (IVd-2)、化合物 (IVd-3) 等が、化合物 (Ve) においては化合物 (Ve-1)、化合物 (Ve-2)、化合物 (Va-3) 等が、それぞれ例示的に挙げられる。

#### 実施例

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィをGCと、ガスクロマトグラフィ質量分析をGC-MSと記す。また、GCのピーク面積比より求まる純度をGC純度、収率をGC収率と記す、NMRスペクトルのピーク面積比より求まる収率をNMR収率と記す。また、テトラメチルシランをTMS、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ をR-113と記す。また、NMRスペクトルデータは、みかけの化学シフト範囲として示した。 $^{13}\text{C}$ -NMRにおける基準物質 $\text{CDCl}_3$ の基準値は、76.9 ppmとした。 $^{19}\text{F}$ -NMRによる定量では $\text{C}_6\text{F}_6$ を内部標準に用いた。

#### 【例1】 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ の製造例

$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CHCH}_2\text{OH}$  (16.5 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$  (46.5 g) を内温を26～31℃に保ちながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水50 mLを内温15℃以下で加えた。水50 mL、クロロホルム135 mLを加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水50 mLで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

粗液をエバポレータで濃縮し、次いで減圧蒸留して、 $23 \sim 52^\circ\text{C} / 4.0 \text{ kPa}$ の留分(1) (29 g)、 $52 \sim 61^\circ\text{C} / 3.6 \sim 4.0 \text{ kPa}$ の留分(2) (19 g)、 $52 \sim 70^\circ\text{C} / 1.3 \sim 3.6 \text{ kPa}$ の留分(3) (4 g)を得た。GC純度は、留分(1)が68%、留分(2)が98%、留分(3)が97%であった。留分(2)のNMRスペクトルを測定し、主成分は $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であり、かつ、ジアステレオマーの混合物であることを確認した。

#### 留分(2)のNMRスペクトル

$^1\text{H}$ -NMR(399.8MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3$ 、基準:TMS)  $\delta$  (ppm): 0.90(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H), 1.20(d,  $J=5.4\text{Hz}$ , 3H), 1.50-1.60(m, 2H), 3.33-3.50(m, 2H), 3.64-3.74(m, 1H), 4.23-4.29(m, 1H), 4.34-4.41(m, 1H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.2MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.9(1F), -82.3(3F), -83.1(3F), -87.4(1F), -130.7(2F), -132.7(1F)。

またGCにより、留分(1)と留分(3)中に含まれる主成分が $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であることを確認した。

[例2] フッ素化反応による $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_3$ の製造例

例1で得た留分(2)と留分(3)を混合し、そのうちの19.5 gをR-113(250 g)に溶解し、留分溶液を得た。一方、500 mLのニッケル製オートクレーブに、NaF(26.1 g)を入れ、R-113(324 g)を加えて攪拌し、 $-10^\circ\text{C}$ に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速 $5.66 \text{ L/h}$ で1時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、前記留分溶液を19.4時間かけて注入した。

つぎに、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンのR-113溶液( $0.01 \text{ g/mL}$ )を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が $0.12$

M P a になったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1 時間攪拌を続ける操作を行った。

さらに、該操作を $-10^{\circ}\text{C}$ から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に、ベンゼンを合計0.291 g、R-113を合計45.0 g 注入した。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮して $^{19}\text{F}$ -NMRで生成物を定量したところ、収率は69%であった。粗液の一部をとって減圧蒸留して、精製された $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ を得た。生成物はジアステレオマーの混合物であった。

沸点： $46 \sim 51^{\circ}\text{C} / 5.2 \text{ kPa}$ 。

ハイレゾリューションマスペクトル (CI法) 664.9496 (M+H. 理論値： $\text{C}_{12}\text{H F}_{24}\text{O}_4 = 664.9492$ )。

$^{19}\text{F}$ -NMR (564.6MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 、基準： $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):  $-80.6(1\text{F})$ ,  $-80.8$  and  $-80.9(3\text{F})$ ,  $-81.6 \sim -83.1(2\text{F})$ ,  $-82.6(6\text{F})$ ,  $-82.8(3\text{F})$ ,  $-86.7(1\text{F})$ ,  $-87.4(1\text{F})$ ,  $-87.5(1\text{F})$ ,  $-130.6(4\text{F})$ ,  $-132.2(1\text{F})$ ,  $-145.7$  and  $-145.9(1\text{F})$ 。

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.8MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 、基準： $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 100.26 and 100.28, 102.8, 106.8, 107.0, 116.0, 116.2, 116.5 and 116.6, 117.4, 117.5, 117.9, 117.9, 152.2 and 152.3。

[例3] フッ素化反応による $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ の製造例

溶媒としてR-113の代わりにペルフルオロトリブチルアミンを用いた以外は例2と同様に行い、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ を得た。NMR収率は70%であった。

[例4]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の製造例

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (268.6 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリ

ングさせながら撹拌した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$  (743 g) を内温を  $20 \sim 25^\circ\text{C}$  に保ちながら 3.75 時間かけてフィードした。フィード終了後、室温で 1.25 時間撹拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 2 L を内温  $20^\circ\text{C}$  以下で加えた。分液し、有機層を水 1 L で洗浄し、粗液 (775 g) を得た。次いで減圧蒸留して、留分 (556 g) を得た。

沸点:  $50^\circ\text{C} / 18.6 \text{ kPa}$ 。

留分の NMR スペクトル

$^1\text{H}$ -NMR (399.8 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.98 (q,  $J=7.3 \text{ Hz}$ , 3H), 1.76 (m, 2H), 4.34 (t,  $J=6.7 \text{ Hz}$ , 2H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.2 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -84.0 (3F), -122.6 (2F)。

[例 5]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

例 4 で得た留分のうち 12 g を R-113 (250 g) に溶解し、留分溶液とした。一方、500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (312 g) を加えて撹拌し、 $-10^\circ\text{C}$  に冷却した。窒素ガスを 1 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガスを、流速  $5.66 \text{ L/h}$  で 1 時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、留分溶液を 14.75 時間かけて注入した。

つぎに、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンの R-113 溶液 ( $0.01 \text{ g/mL}$ ) を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が  $0.12 \text{ MPa}$  になったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1 時間撹拌を続ける操作を行った。

さらに、該操作を  $-10^\circ\text{C}$  から室温にまで昇温する間に 3 回、その後室温で 6 回くり返した。この間に、ベンゼンを合計  $0.323 \text{ g}$ 、R-113 を合計  $50 \text{ g}$  注入し、その後、窒素ガスを 2 時間吹き込んだ。生成物を  $^{19}\text{F}$ -NMR で定量したところ、収率 77% であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.2 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -82.5 (t,  $J=7.0\text{ Hz}$ , 3F), -83.9 (s, 3F), -88.6 (q,  $J=7.0\text{ Hz}$ , 2F), -122.8 (s, 2F), -130.9 (s, 2F)

。

〔例 6〕液相熱分解による  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  の製造例

例 2 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  (15 g) を、100 mL ステンレス鋼製アンプルに仕込み、200℃に保温したオーブン中に放置した。2 時間後、取り出して室温まで冷却後、液状サンプル (14.5 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  が主生成物であることを確認した。NMR 収率は 85% であった。

〔例 7〕 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  の気相熱分解による  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  の製造例

空塔のインコネル 600 製 U 字型反応器 (内容量 200 mL) を 250℃に保温した塩浴炉中に浸漬した。1 L/h の窒素と例 2 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  を 15 g/h の流量で反応器入口より供給した。滞留時間は 10～12 秒に保持した。反応器出口側にドライアイス/メタノールおよび液体窒素トラップをつけて反応粗ガスを回収した。2 時間反応後、トラップからあわせて液状サンプル (23 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  が主生成物であることを確認した。NMR 収率は 73% であった。

〔例 8〕液相熱分解による  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$  の製造例

例 5 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (20 g) とクロロトリフルオロエチレンオリゴマ (120 g) を、還流器付きの 200 mL ニッケル製オートクレーブに仕込み 200℃に加温した。還流器は循環冷却水により冷却し、圧力が 0.1 MPa 以上になった時点でその圧力を保持しながらガスをバージし、ガス状サンプル (15 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$  が主生成物であることを確認した。GC 収率は 90% であった。

[例 9]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  の製造例

$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (30 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$  (310 g) を内温を  $25^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  を保ちながら3時間かけてフィードした。フィード終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水 50 mL を内温を  $15^\circ\text{C}$  以下で加えた。クロロホルム 50 mL を加えて分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水 200 mL で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、 $73 \sim 75^\circ\text{C} / 0.9 \text{ kPa}$  の留分 (24 g) を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒は、ヘキサン：酢酸エチル = 20 : 1) で精製して精製物 (18.8 g) を得た。GC 純度は 98 % であった。NMR スペクトルから標記化合物が主成分であることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 2.11 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.69 (dd,  $J=7.9, 11.4 \text{ Hz}$ , 1H), 3.84 (dd,  $J=4.7, 11.4 \text{ Hz}$ , 1H), 4.15 (m, 1H), 4.60 (m, 2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.2 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -83.8 (3F), -122.5 (2F)。

[例 10] フッ素化反応による  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$  の製造例

500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (201 g) を加えて攪拌し、 $-10^\circ\text{C}$  に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速  $5.66 \text{ L/h}$  で1時間吹き込んだ。フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例9で得た  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (6.58 g) を R-113 (134 g) に溶解した溶液を6.9時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼンの R-113 溶液 ( $0.01 \text{ g/mL}$ ) を注入し、オートクレーブの出口バ

ルブを閉め、圧力が0.12 MPaになったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続けた。さらに、ベンゼンを注入する同様の操作を-10℃から40℃にまで昇温しながら1回、つぎに40℃で8回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.330 g、R-113の注入総量は33 mLであった。さらに、窒素ガスを2時間吹き込んだ。生成物を $^{19}\text{F}$ -NMRで定量したところ、標記化合物の収率は51%であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.2MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -65.4(2F), -84.2(3F), -85.4(2F), -119.1(2F), -123.1(2F), -132.5(1F)。

[例11]  $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の混合物の製造例

$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (49.5 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COF}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOF}$ の89:11(モル比)の混合物(86.1 g)を、内温を25~30℃に保ちながら、1時間40分で滴下した。滴下終了後、室温で2時間45分攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水(100 mL)を内温を15℃を超えないようにしながら添加した。クロロホルム150 mLを加えて分液し、クロロホルム層を得た。さらにクロロホルム層を水200 mLで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、99~106℃/0.48 kPaの留分(1)(55.4 g)、100~109℃/0.47 kPaの留分(2)(7.9 g)を得た。上記混合物としてのGC純度は、留分(1)が85%、留分(2)が84%であった。

留分(1)(9.4 g)をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒はヘキサン:酢酸エチル=20:1)で精製して精製物(7.5 g)を得た。精製物のGC純度は98%であった。精製物のNM

R スペクトルから、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の混合物が主成分であり、それらの比が 8 7 : 1 3 (モル比)であることを確認した。

$\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  :

$^1\text{H}$ -NMR (399.8MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準:TMS)  $\delta$  (ppm): 2.09 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.69 (dd,  $J=7.6, 11.4\text{Hz}$ , 1H), 3.84 (dd,  $J=4.7, 11.4\text{Hz}$ , 1H), 4.17 (m, 1H), 4.58 (m, 2H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.2MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -63.6 (1F), -64.8 (1F), -110.9 (1F), -114.0 (1F), -131 (1F)。

$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  :

$^1\text{H}$ -NMR (399.8MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準:TMS)  $\delta$  (ppm): 2.09 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.69 (dd,  $J=7.6, 11.4\text{Hz}$ , 1H), 3.84 (dd,  $J=4.7, 11.4\text{Hz}$ , 1H), 4.17 (m, 1H), 4.58 (m, 2H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.2MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -66.9 (1F), -67.0 (1F), -113.4 (1F), -117.6 (1F), -129.0 (1F)。

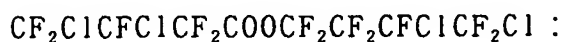
[例 1 2] フッ素化反応による $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCF}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCF}_2\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ の混合物の製造例

5 0 0 m L のニッケル製オートクレープに、R - 1 1 3 ( 2 0 0 g ) を加えて攪拌し、窒素ガスを室温で 1 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 2 0 % に希釈したフッ素ガスを、室温で、流速 5 . 6 6 L / h で 1 時間吹き込んだ。

つぎにフッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例 1 1 で得た $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ と $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ の 8 7 : 1 3 (モル比)の混合物 ( 1 2 g ) を R - 1 1 3 ( 2 4 3 g ) に溶解した溶液を 1 1 . 5 時間かけて注入した。

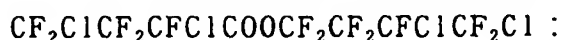
つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼンの R - 1 1 3 溶液 ( 0 . 0 1 g / m L ) を注入し、オートクレープの出口バ

ルブを閉め、圧力が 0.12 MPa になったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1 時間攪拌を続けた。さらに、ベンゼンを注入する同様の操作を室温から 40℃にまで昇温しながら 1 回、つぎに 40℃で 8 回くり返した。ベンゼンの注入総量は 0.342 g、R-113 の注入総量は 33 mL であった。さらに、窒素ガスを 2 時間吹き込んだ。生成物の  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトル（内部標準： $\text{C}_6\text{F}_6$ ）から求まる標記混合物の収率は 80% であった。



$^{19}\text{F}$ -NMR (564.6 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準： $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -64.4 ~ -65.9 (2F), -65.4 (2F), -85.5 ~ -86.3 (2F), -111.1 ~ -115.1 (2F), -118.7 ~ -120.1 (2F), -132.0 (1F), -132.5 (1F)。

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.8 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準： $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 104.4, 104.5, 109.4, 110.8, 116.6, 124.3, 124.6, 152.0。



$^{19}\text{F}$ -NMR (564.6 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準： $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -64.4 ~ -66.0 (2F), -68.0 (2F), -85.5 ~ -86.3 (2F), -113.7 ~ -115.3 (2F), -118.7 ~ -120.1 (2F), -130.0 (1F), -132.5 (1F)。

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.8 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準： $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 99.0, 104.4, 110.2, 110.8, 116.6, 122.8, 124.6, 153.2。

#### [例 13] $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{Cy}$ の製造例

200 mL の 3 つ口フラスコに、2-クロロプロピオン酸 (28.5 g)、シクロヘキサンメタノール (30.0 g)、硫酸 (5 mL)、およびトルエン (75 mL) を仕込み攪拌した。内温が 117℃になるまで加熱した後、放冷した。

反応混合物を飽和炭酸ナトリウム水 (170 mL) に加えた後、二層分離した液を分液した。水層からトルエン (100 mL) で抽出し、有機層を併せて炭酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、トルエンを留去

して、粗生成物 (52.4 g) を得た。これを減圧蒸留して、GC 純度 94% 以上の留分として  $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{Cy}$  (45.9 g) を得た。

沸点: 140 ~ 142 °C / 4.5 ~ 4.7 kPa

$^1\text{H-NMR}$  (300.40MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.90 ~ 1.03 (m, 2H)、1.07 ~ 1.32 (m, 3H)、1.60 ~ 1.72 (m, 6H)、1.68 (d,  $J=6.9\text{Hz}$ , 3H)、3.97 (dd,  $J=2.7, 6.3\text{Hz}$ , 2H)、4.38 (q,  $J=6.9\text{Hz}$ , 1H)。

[例 14]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{COOCH}_2\text{Cy}$  の製造例

300 mL の 4 つ口フラスコに N, N-ジメチルホルムアミド (70 mL)、水素化ナトリウム (60%、9.77 g) を仕込み攪拌し、氷冷下、 $\text{HOCH}_2\text{Cy}$  (25.1 g) を滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。次に、例 13 で得た  $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{Cy}$  (45.0 g) を、内温が 40 °C 以下に保たれるように適宜冷却しながら、100 分間かけて滴下した。滴下終了後、浴温 88 °C で 3 時間攪拌した。放冷後、氷冷下、2 mol/L 塩酸 (50 mL) を 8 分間かけて滴下した後、2 mol/L 塩酸 (150 mL) に加えた。ヘキサン: 酢酸エチル = 2:1 混合物 (400 mL) で抽出し、有機層を水 (100 mL) で 2 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して残さ (64.0 g) を得た。これを減圧蒸留して、GC 純度 96.8% の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{COOCH}_2\text{Cy}$  (44.4 g) を得た。

沸点: 120 ~ 138 °C / 0.70 ~ 0.80 kPa。

$^1\text{H-NMR}$  (300.40MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.77 ~ 1.03 (m, 4H)、1.03 ~ 1.31 (m, 6H)、1.36 (d,  $J=4.8\text{Hz}$ , 3H)、1.47 ~ 1.82 (m, 12H)、3.11 (dd,  $J=6.6, 9.0\text{Hz}$ , 1H)、3.33 (dd,  $J=6.6, 9.0\text{Hz}$ , 1H)、3.82 ~ 3.99 (m, 3H)。

[例 15]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OH}$  の製造例

窒素気流下、500 mL の 4 つ口フラスコにトルエン (150 mL)、ナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウム (65% トルエン溶液、175.1 g) を仕込み攪拌し、内温 45 °C 以下

で、例 14 で得た  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{COOCH}_2\text{Cy}$  (30.0 g) を 70 分間かけて滴下した。内温 85℃ で 1.5 時間攪拌した後、氷浴で内温 2.2℃ に冷却し、2 mol/L 塩酸 26 mL を滴下した。

反応混合物を 2 mol/L 塩酸 1500 mL に加え、*t*-ブチルメチルエーテル (700 mL) で抽出した。分液した水層からさらに *t*-ブチルメチルエーテル (200 mL) で抽出し、有機層を併せて水 (150 mL) で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去して粗生成物 (29.3 g) を得た。これを減圧蒸留して、GC 純度 98.9% の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OH}$  (14.6 g) を得た。

沸点: 112 ~ 128℃ / 3.2 ~ 3.3 kPa。

$^1\text{H}$ -NMR (300.40 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.85 ~ 1.03 (m, 2H), 1.10 (d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 3H), 1.12 ~ 1.34 (m, 3H), 1.48 ~ 1.82 (m, 6H), 2.08 (dd,  $J=3.9, 8.1\text{Hz}$ , 1H), 3.17 (dd,  $J=6.8, 9.0\text{Hz}$ , 1H), 3.33 ~ 3.62 (m, 4H)。

[例 16]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

例 15 で得た GC 純度 98% の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OH}$  (13.8 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (32 g) を内温を 25 ~ 30℃ に保ちながら 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 50 mL を内温 15℃ 以下で加えた。

得られた粗液を分液し、下層を水 50 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: ジクロロペンタフルオロプロパン (商品名: AK-225)) で精製して  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Cy})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (15.4 g) を得た。GC 純度は 99% であった。

$^1\text{H}$ -NMR (399.8 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.82 ~ 0.95 (m, 2H), 1.07 ~ 1.28 (m, 3H), 1.17, 1.17 (d,  $J=6.4\text{Hz}$ , d,  $J=6.4\text{Hz}$ , 3H), 1.44 ~ 1.55 (

m, 1H), 1.61~1.75(m, 5H), 3.20, 3.28(dd, J=6.8, 8.8Hz, ddd, J=3.2, 6.4, 8.8Hz, 2H), 3.60~3.68(m, 1H), 4.21~4.26, 4.32~4.40(m, 2H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.2MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.4(1F), -81.8(3F), -82.5(3F), -86.8(1F), -130.2(2F), -132.1(1F)。

[例 1 7]  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (312 g) を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速8.63 L/hで1時間吹き込んだ。つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例16で得た $\text{CyCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4.98 g) をR-113 (100 g) に溶解した溶液を7.8時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながらオートクレーブ内圧力を0.15 MPaまで昇圧して、ベンゼン濃度が0.01 g/mLであるR-113溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3時間攪拌を続けた。

つぎに反応器内圧力を0.15 MPaに、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を3 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を3回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.184 g、R-113の注入総量は18 mLであった。さらに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら0.8時間攪拌を続けた。

つぎに、反応器内圧力を常圧にし、窒素ガスを1.5時間吹き込ん

だ。目的物を $^{19}\text{F}$ -NMRで定量したところ、標記化合物の収率は75%であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.0MHz、溶媒: $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -68.1~-70.4(2F), -80.4~-81.1(4F), -82.4(3F), -82.7(3F), -87.0(1F), -87.4(2F), -119.5~-143.5(10F), -130.6(2F), -132.7(1F), -146.0 and -146.3(1F), -187.9(1F)。

[例18]  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例17で得た $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (0.9 g) をNaF粉末(0.01 g)と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で120℃で5.5時間、140℃で5時間加熱した。フラスコ上部には20℃に温度調節した還流器を設置した。冷却後、液状サンプル(0.9 g)を回収した。GC-MSにより、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ および標記化合物が主生成物であることを確認した。NMR収率は66.0%であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.0MHz、溶媒: $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 25.8(1F), -67.4(1F), -75.6(1F), -82.4(3F), -119.5~-143.5(10F), -132.4(1F), -187.9(1F)。

[例19]  $\text{CH}_3\text{CHClCOO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ の製造例

500 mLの4つ口フラスコにトリエチルアミン(68.4 g)と1-デカノール(51.0 g)を仕込み攪拌し、氷冷下、内温を12℃以下に保って、2-クロロプロピオニルクロリド(42.9 g)を75分間かけて滴下した。ジクロロメタン(50 mL)で希釈し、30分間攪拌した。反応混合物を水(400 mL)に加えて二層分離し、分液した。水層からジクロロメタン(100 mL)で抽出し、有機層を併せた。以上の操作を、1-デカノール(8.4 g)のスケールでもう1バッチ行い、2バッチ分を合わせた有機層を水(400 mL、300 mL)で洗浄し、ジクロロメタン(100 mL)を加えた後分液した。

有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去して、残さ（86.6g）を得た。これを減圧蒸留して、GC純度89.9%の $\text{CH}_3\text{CHClCOO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ （64.8g）を得た。

沸点：135～139℃/0.63～0.67kPa

$^1\text{H-NMR}$ (300.40MHz、溶媒： $\text{CDCl}_3$ 、基準：TMS)  $\delta$  (ppm): 0.88(t,  $J=6.9\text{Hz}$ , 3H)、1.3～1.5(m, 14H)、1.6～1.7(m, 2H)、1.77(d,  $J=6.9\text{Hz}$ , 3H)、4.1～4.2(m, 2H)、4.39(q,  $J=6.9\text{Hz}$ , 1H)。

〔例20〕 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ の製造例

500mLのナスフラスコに、1-デカノール（180g）とナトリウムメチラートのメタノール溶液（28%）を仕込み攪拌し、減圧しながら加熱してメタノールを留去した。反応液にメタノールが残存していないことをGCで確認した。1Lの4つ口フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（150mL）と例19で得た $\text{CH}_3\text{CHClCOO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ （27.1g）を仕込み攪拌し、内温25℃以下で上記操作で得たナトリウムデシラートの溶液を滴下した。内温70℃に加熱して30分間攪拌した。

これを2バッチ分行い、併せた反応粗液を水（200mL）で3回洗浄した。水層からヘキサン：酢酸エチル＝2：1の混合液（450mL）で抽出し、併せた有機層から溶媒と1-デカノールを留去して、GC純度90.0%の $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ （70.8g）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300.40MHz、溶媒： $\text{CDCl}_3$ 、基準：TMS)  $\delta$  (ppm): 0.88(t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 6H)、1.2～1.5(m, 28H)、1.44(d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H)、1.5～1.7(m, 4H)、3.3～3.4(m, 1H)、3.5～3.6(m, 1H)、3.93(q,  $J=6.9\text{Hz}$ , 1H)、4.0～4.2(m, 2H)。

〔例21〕 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ の製造例

窒素気流下、1Lの4つ口フラスコにトルエン（300mL）、ナトリウム水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウム（65%

トルエン溶液、214 g) を仕込み攪拌し、内温 20℃以下で、例 20 で得た  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  (30.0 g) を 45 分間かけて滴下した。内温 90℃で 1.5 時間攪拌した後、氷浴で冷却し、2 mol/L 塩酸 20 mL を滴下した。

反応混合物を 2 mol/L 塩酸 1000 mL に加え、*t*-ブチルメチルエーテル (800 mL) で抽出した。分液した水層からさらに *t*-ブチルメチルエーテル (400 mL) で抽出し、有機層を併せた。硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去して粗生成物 (63.4 g) を得た。減圧・加熱下に溶媒と 1-デカノールを留去して、GC 純度 97% の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  (16.0 g) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300.40 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.88 (t,  $J=6.9\text{ Hz}$ , 3H)、1.09 (d,  $J=6.3\text{ Hz}$ , 3H)、1.2~1.4 (m, 14H)、1.5~1.7 (m, 2H)、2.1 (bs, 1H)、3.3~3.6 (m, 5H)。

【例 22】  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

例 21 で得た GC 純度 97% の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  (15.5 g) とトリエチルアミン (15.2 g) をフラスコに入れ、氷浴下で攪拌した。  $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (32 g) を内温を 10℃以下に保ちながら 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温にして 2 時間攪拌し、氷水 100 mL に加えた。

得られた粗液を分液し、下層を水 100 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒:  $\text{A K}-225$ ) で精製して  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (23.2 g) を得た。GC 純度は 96% であった。

$^1\text{H-NMR}$  (300.4 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 0.87 (t,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 3H)、1.18, 1.19 (d,  $J=6.3\text{ Hz}$ , d,  $J=6.3\text{ Hz}$ , 3H)、1.21~1.32 (m, 14H)、1.47~1.54 (m, 2H)、3.36~3.52 (m, 2H)、3.62~3.72 (m, 1H)、4.22~4.28, 4.33~4.4

0 (m, 2H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.7 MHz、溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.0 (1F), -81.3 (3F), -82.1 (3F), -86.4 (1F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例 2 3]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (312 g) を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速10.33 L/hで1時間吹き込んだ。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例22で得た  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4.81 g) を R-113 (100 g) に溶解した溶液を8.0時間かけて注入した。つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブ内圧力を0.15 MPaまで昇圧しながら、ベンゼン濃度が0.01 g/mLである R-113 溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3時間攪拌を続けた。つぎに反応器内圧力を0.15 MPaに、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を3 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を3回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.183 g、R-113の注入総量は18 mLであった。

さらに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら0.8時間攪拌を続けた。つぎに、反応器内圧力を常圧にし、窒素ガスを1.5時間吹き込んだ。目的物を $^{19}\text{F}$ -NMRで定量したところ、標記化合物の収率は69%であった。

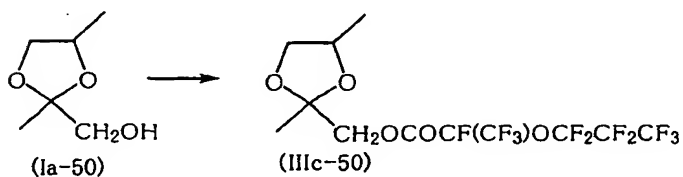
$^{19}\text{F}$ -NMR (376.0MHz、溶媒: $\text{CDCl}_3$ 、基準: $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.2 ~ -81.6 (4F), -81.8 (2F), -82.3 (6F), -82.6 (3F), -86.5 ~ -88.6 (3F), -122.5 (8F), -122.8 (2F), -123.0 (2F), -125.8 (2F), -126.9 (2F), -130.5 (2F), -132.4 (1F), -145.7 and -146.0 (1F)。

〔例 2 4〕  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  の製造例

例 2 3 で得た  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (2.0 g) を  $\text{NaF}$  粉末 (0.05 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で  $150^\circ\text{C}$  で 24 時間加熱した。フラスコ上部には  $20^\circ\text{C}$  に温度調節した還流器を設置した。冷却後、液状サンプル (1.9 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  および標記化合物が主生成物であることを確認した。収率は 63.8% であった。

マスペクトル (CI 法): 683 (M+H)。

〔例 2 5〕 化合物 (IIIc-50) の製造例



化合物 (Ia-50) (22.7 g) とトリエチルアミン (36.5 g) をフラスコに入れ、氷浴下で攪拌した。 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (60 g) を内温を  $10^\circ\text{C}$  以下に保ちながら 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温にして 2 時間攪拌し、氷水 100 mL に加えた。

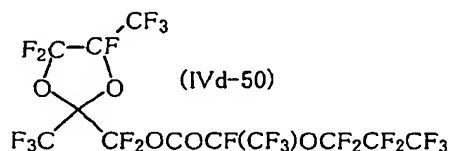
得られた粗液を分液し、下層を水 100 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。減圧蒸留で化合物 (IIIc-50) (23.4 g) を  $87.5 \sim 88.5^\circ\text{C} / 1.4 \text{ kPa}$  の留分として得た。GC 純度は 99% であった。

$^1\text{H}$ -NMR (300.4MHz、溶媒: $\text{CDCl}_3$ 、基準:TMS)  $\delta$  (ppm): 1.24, 1.25 (d, J=6.

0Hz, dd,  $J=1.2, 6.0$ Hz, 3H), 1.36, 1.41 (s, 3H), 3.39~3.49 (m, 1H), 4.03~4.42 (m, 4H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.7MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.0 (1F), -81.4 (3F), -82.0~-82.1 (3F), -85.8~-86.6 (1F), -129.5 (2F), -131.4~-131.7 (1F)。

[例 2 6] 化合物 (IVd-50) の製造例



500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (313 g) を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1.3時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速7.87 L/hで1時間吹き込んだ。つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例25で得た化合物 (IIIc-50) (4.96 g) をR-113 (100 g) に溶解した溶液を5.3時間かけて注入した。

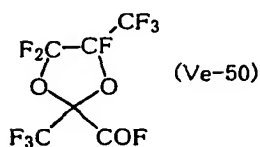
つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が0.01 g/mLであるR-113溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら9 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを開めて、0.6時間攪拌を続けた。

つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を6 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を開

め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、0.6時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を3回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.347 g、R-113の注入総量は33 mLであった。さらに、窒素ガスを1.5時間吹き込んだ。目的物を<sup>19</sup>F-NMRで定量したところ、標記化合物の収率は87%であった。

<sup>19</sup>F-NMR(376.0MHz、溶媒:CDCl<sub>3</sub>、基準:CFC1<sub>3</sub>) δ(ppm): -78.3(1F), -80.0~-80.9(4F), -81.4(3F), -81.5~-82.5(1F), -82.4(3F), -82.6(3F), -86.5~-88.1(3F), -123.7(1F), -130.6(2F), -132.7(1F)。

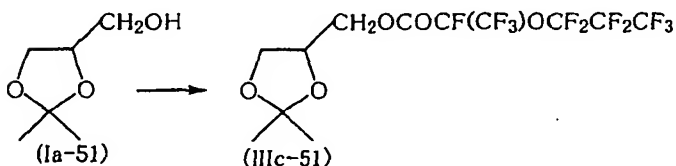
[例27] 化合物(Ve-50)の製造例



例26で得た化合物(IVd-50)(2.1g)をNaF粉末(0.02g)と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で120℃で10時間加熱した。フラスコ上部には20℃に温度調節した還流器を設置した。冷却後、液状サンプル(2.0g)を回収した。GC-MSにより、CF<sub>3</sub>CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)COFおよび標記化合物が主生成物であることを確認した。NMR収率は71.2%であった。

<sup>19</sup>F-NMR(282.7MHz、溶媒:CDCl<sub>3</sub>、基準:CFC1<sub>3</sub>) δ(ppm): 24.3 and 23.7(1F), -77.8~-79.0(1F), -80.0 and -80.2(3F), -81.3(3F), -83.3 and -83.8(1F), -123.9 and -124.9(1F)。

[例28] 化合物(IIIc-51)の製造例



化合物(Ia-51)(15g)をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリン

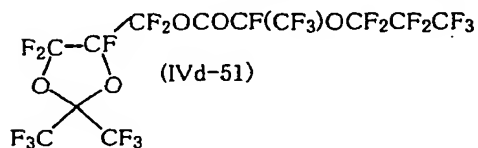
グさせながら撹拌した。FCOCF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (40 g) を内温を 25 ~ 30 °C に保ちながら 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間撹拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 50 mL を内温 15 °C 以下で加えた。

得られた粗液を分液し、下層を水 50 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。減圧蒸留で化合物 (IIIc-51) (11.3 g) を 99 ~ 100 °C / 2.7 kPa の留分として得た。GC 純度は 99 % であった。

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz、溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: TMS) δ (ppm): 1.36, 1.42 (s, 6H), 3.78, 4.10 (dt, J = 5.2, 8.8 Hz, dd, J = 6.4, 8.8 Hz, 2H), 4.31 ~ 4.51 (m, 3H)。

<sup>19</sup>F-NMR (376.2 MHz、溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: CFC1<sub>3</sub>) δ (ppm): -80.3 (1F), -81.8 (3F), -82.6 (3F), -87.0 (1F), -130.2 (2F), -132.2 (1F)。

[例 29] 化合物 (IVd-51) の製造例



500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (312 g) を加えて撹拌し、25 °C に保った。オートクレーブガス出口には、20 °C に保持した冷却器、NaF ペレット充填層、および -10 °C に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10 °C に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを 1.0 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 20 % に希釈したフッ素ガスを、流速 7.71 L/h で 1 時間吹き込んだ。つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例 28 で得た化合物 (IIIc-51) (5.01 g) を R-113 (100 g) に溶解した溶液を 5.6 時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が

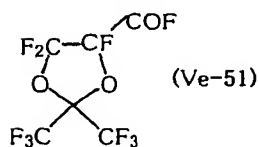
0.01 g/mLであるR-113溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら9 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、0.9時間攪拌を続けた。

つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を6 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、0.8時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を3回くり返した。

ベンゼンの注入総量は0.340 g、R-113の注入総量は33 mLであった。さらに、窒素ガスを1.5時間吹き込んだ。目的物を<sup>19</sup>F-NMRで定量したところ、標記化合物の収率は78.2%であった。

<sup>19</sup>F-NMR(376.0MHz、溶媒:CDCl<sub>3</sub>、基準:CFC1<sub>3</sub>) δ(ppm): -77.9(1F), -79.6~-80.8(1F), -81.1(3F), -81.2(3F), -81.8~-82.6(7F), -85.9~-88.0(3F), -122.6(1F), -130.4(2F), -132.4 and -132.5(1F)。

#### [例30] 化合物(Ve-51)の製造例



例29で得た化合物(IVd-51)(1.8g)をNaF粉末(0.02g)と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で120℃で12時間加熱した。フラスコ上部には20℃に温度調節した還流器を設置した。冷却後、液状サンプル(1.6g)を回収した。GC-MSにより、CF<sub>3</sub>CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)COFおよび標記化合物が主生成物であることを確認した。標記化合物のNMRスペクトルは文献値(

J. Chin. Chem. Soc., 40, 563 (1993))と一致し、内部標準法により標記化合物の収率を求めたところ、73.1%であった。

[例31]  $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

GC純度96%の $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (15 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (31.5 g) を内温を25~30℃に保ちながら30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水50 mLを内温15℃以下で加えた。

得られた粗液を分液し、下層を水50 mLで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: AK-225) で精製して $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (14.2 g) を得た。GC純度は98%であった。

$^1\text{H-NMR}$  (300.4 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 1.98~2.06 (m, 2H), 3.54 (t,  $J=6.0\text{ Hz}$ , 2H), 4.45~4.58 (m, 2H), 4.49 (s, 2H), 7.25~7.34 (m, 5H)。

$^{19}\text{F-NMR}$  (282.7 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -79.9 (1F), -81.3 (3F), -82.2 (3F), -86.5 (1F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例32]  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ の製造例

500 mLのニッケル製オートクレーブに、R-113 (313 g) を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。

窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速8.08 L/hで1時間吹き込んだ。つぎに、フッ素

ガスを同じ流速で吹き込みながら、例 3 1 で得た  $\text{CyCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4.82 g) を R-113 (100 g) に溶解した溶液を 8.4 時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブ内圧力を 0.15 MPa まで昇圧しながら、ベンゼン濃度が 0.01 g/mL である R-113 溶液を 25℃ から 40℃ にまで昇温しながら 6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3 時間攪拌を続けた。つぎに反応器内圧力を 0.15 MPa に、反応器内温度を 40℃ に保ちながら、上記のベンゼン溶液を 3 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3 時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を 3 回くり返した。

ベンゼンの注入総量は 0.186 g、R-113 の注入総量は 18 mL であった。さらに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら 0.8 時間攪拌を続けた。つぎに、反応器内圧力を常圧にし、窒素ガスを 1.5 時間吹き込んだ。目的物を  $^{19}\text{F}$ -NMR で定量したところ、標記化合物の収率は 26% であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.0 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -79.9 ~ -84.3 (1F), -87.0 ~ -87.8 (3F), -119.5 ~ -143.5 (10F), -129.8 (2F), -130.5 (2F), -132.5 (1F), -187.9 (1F)。

### [例 3 3] $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ の製造例

例 3 2 で得た  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (0.5 g) を NaF 粉末 (0.01 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で 140℃ で 10 時間加熱した。フラスコ上部には 20℃ に温度調節した還流器を設置した。冷却後、液状サンプル (0.4 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  (MS (CI 法): 495 (M+H)) および標記化合物が主生成物であることを確認した。

[例 3 4]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

G C 純度 96% の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$  (13.1 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (39.5 g) を内温を 25 ~ 30 °C に保ちながら 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 50 mL を内温 15 °C 以下で加えた。

得られた粗液を分液し、下層を水 50 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

粗液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: AK-225) で精製して  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (11 g) を得た。G C 純度は 98% であった。

$^1\text{H}$ -NMR (300.4 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 1.23 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 3H), 3.76 ~ 3.87 (m, 1H), 4.26 ~ 4.60 (m, 2H), 4.54, 4.56 (s, 2H), 7.26 ~ 7.36 (m, 5H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.7 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.0 (1F), -81.3 (3F), -82.1 (3F), -86.4 (1F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例 3 5]  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (312 g) を加えて攪拌し、25 °C に保った。オートクレーブガス出口には、20 °C に保持した冷却器、NaF ペレット充填層、および -10 °C に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10 °C に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを 1 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガスを、流速 8.32 L/h で 1 時間吹き込んだ。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例 3 4 で得た  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4.97 g) を R-113 (100 g) に溶解した溶液を 8.0 時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブ内圧力を 0.15 MPa まで昇圧しながら、ベンゼン濃度が 0.01 g/mL である R-113 溶液を 25℃ から 40℃ にまで昇温しながら 6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3 時間攪拌を続けた。つぎに反応器内圧力を 0.15 MPa に、反応器内温度を 40℃ に保ちながら、上記のベンゼン溶液を 3 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、0.3 時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を 3 回くり返した。

ベンゼンの注入総量は 0.182 g、R-113 の注入総量は 18 mL であった。さらに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら 0.8 時間攪拌を続けた。つぎに、反応器内圧力を常圧にし、窒素ガスを 1.5 時間吹き込んだ。目的物を  $^{19}\text{F}$ -NMR で定量したところ、標記化合物の収率は 22% であった。

【例 36】 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  の製造例

$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$  (50 g) と  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (75 mL) をフラスコに入れ、濃硫酸 10 mL を滴下し室温で 10 分攪拌した。反応液を飽和炭酸ナトリウム水 250 mL に注いだ。水 150 mL と *t*-ブチルメチルエーテル 150 mL を加え分液し、*t*-ブチルメチルエーテル層を有機層として得た。有機層を水 150 mL で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液を濃縮して  $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  を得た。

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (16.6 g) とジメチルホルムアミド (120 mL) とをフラスコに入れ、内温が 8~9℃ に保たれるように冷却した。水素化ナトリウム (10 g) を 30 分かけて添加し、室温で 30 分攪拌した後、再び冷却した。つぎに  $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (50 g) をジメチルホルムアミド 30 mL に溶かし、1.5 時間かけて滴下した。滴下後、内温を 80~85℃ に保ちながら 3 時間加熱した。室温 (25

℃) に戻し、2 mol/L の塩酸 200 mL を加えた。ヘキサン/酢酸エチル = 2/1 の溶液 400 mL で 4 回抽出して有機層を得た。有機層を濃縮後、水 500 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、再濃縮し、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (36 g) を得た。GC 純度は 83 % であった。

$^1\text{H}$ -NMR (399.8 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 1.39 (d,  $J=7.0$  Hz, 3 H), 2.33–2.45 (m, 4 H), 3.41 (dt,  $J=7.0, 9.1$  Hz, 1 H), 3.63 (dt,  $J=7.0, 9.1$  Hz, 1 H), 3.96 (q,  $J=7.0$  Hz, 1 H), 4.15–4.27 (m, 2 H), 5.02–5.14 (m, 4 H), 5.73–5.88 (m, 2 H)。

[ 例 3 7 ]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$  の製造例

アルゴン雰囲気下、水素化リチウムアルミニウム (6.9 g) と脱水ジエチルエーテル 240 mL をフラスコに入れ、氷浴下で撹拌した。ここに例 3 6 で得た GC 純度 83 % の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (36 g) を 45 分かけて滴下した後、室温 (25 °C) で 3.5 時間撹拌した。氷浴で冷却しながら氷水 100 mL を滴下し、さらに水 100 mL を加えて室温 (25 °C) にした後、ろ過した。ジエチルエーテル 450 mL で洗浄し、ろ液を分液した。水層をさらにジエチルエーテル 200 mL で 2 回抽出し、集めたジエチルエーテル層を有機層として得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液を 35 g まで濃縮した後、減圧蒸留で 28 ~ 49 °C / 9.33 kPa の留分 (6.6 g) を取り除き、残さから  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$  (19.2 g) を得た。GC 純度は 98 % であった。

$^1\text{H}$ -NMR (399.8 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 1.12 (d,  $J=6.2$  Hz, 3 H), 2.35 (tq,  $J=1.3, 6.7$  Hz, 2 H), 3.42–3.48 (m, 2 H), 3.51–3.59 (m, 2 H), 3.64–3.69 (m, 1 H), 5.04–5.15 (m, 2 H), 5.79–5.89 (m, 1 H)。

[ 例 3 8 ]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$  の製造例

例 3 7 で得た GC 純度 98 % の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$  (19

2 g) をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。塩化カルシウム (2.2 g)、水 (3.6 g) を加えた後、10℃に冷却した。窒素ガスを約 4 g/h の供給速度で 2 時間吹き込んだ後、GC で原料の消失を確認し、ジエチルエーテル (200 mL) と水 (200 mL) を加えた。分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した粗生成物をそのまま例 39 の工程に使用した。

[例 39]  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

例 38 で得た  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$  の粗生成物をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングしながら攪拌した。 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (50 g) を内温を 25 ~ 30℃に保ちながら 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水 80 mL を内温 15℃以下で加えた。

水 50 mL とクロロホルム 100 mL とを加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水 100 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。粗液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: ヘキサン: 酢酸エチル = 40:1) で精製した後、再度シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: AK-225) で精製して 37 g の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  を得た。GC 純度は 88% であった。

$^1\text{H-NMR}$  (399.8MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: TMS)  $\delta$  (ppm): 1.21 (dd,  $J=1.3, 6.3\text{Hz}$ , 3H), 1.81-1.93 (m, 1H), 2.19-2.26 (m, 1H), 3.59-3.65 (m, 1H), 3.68-3.80 (m, 4H), 4.20-4.46 (m, 3H)。

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.2MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.3 (1F), -81.6 (3F), -82.4 (3F), -86.7 (1F), -130.0 (2F), -132.0 (1F)。

[例 40]  $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例  
500 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (313 g) を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaF ペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1.3時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速5.77 L/h で1時間吹き込んだ。つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例39で得た  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4.63 g) を R-113 (100 g) に溶解した溶液を7.3時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が0.01 g/mL である R-113 溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続けた。つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を3 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続けた。

さらに、同様の操作を7回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.288 g、R-113 の注入総量は29 mL であった。さらに、窒素ガスを1.5時間吹き込んだ。目的物を $^{19}\text{F}$ -NMR で定量したところ、標記化合物の収率は63%であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.0 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCI}_3$ )  $\delta$  (ppm): -64.7 (2F), -76.5 ~ -80.0 (1F), -80.0 ~ -81.0 (4F), -82.2 (3F), -82.5 (3F), -82.0 ~ -82.9 (

1F), -86.4 ~ 88.1 (3F), -117.0 ~ -119.7 (2F), -130.4 (2F), -131.9 (1F), -132.3 (1F), -145.9 (1F)。

[例 4 1]  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

G C 純度 99% の  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (13.9 g) と トリエチルアミン (25.4 g) を フラスコ に 入れ、氷浴下で 攪拌した。FCOCF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (41.7 g) を 内温を 10℃以下に 保ちながら 2 時間 かけて 滴下した。滴下終了後、室温にして 1 時間 攪拌し、氷水 50 mL に 加えた。

得られた粗液を 分液し、下層を 水 50 mL で 2 回 洗浄し、硫酸マグネシウムで 乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。減圧蒸留で  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (30.3 g) を 89 ~ 90℃ / 1.2 kPa の 留分として 得た。G C 純度は 99% であった。

<sup>1</sup>H-NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: TMS) δ (ppm): 1.95 ~ 2.03 (m, 2H), 3.48 (t, J=6.0 Hz, 2H), 3.94 (dt, J=1.5, 6.0 Hz, 2H), 4.42 ~ 4.55 (m, 2H), 5.16 (d, J=10.5 Hz, 1H), 5.24 (d, J=17.1 Hz, 1H), 5.80 ~ 5.93 (m, 1H)。

<sup>19</sup>F-NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: CFCF<sub>3</sub>) δ (ppm): -79.9 (1F), -81.3 (3F), -82.2 (3F), -86.6 (1F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例 4 2]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  の製造例

500 mL の ニッケル製 オートクレーブに、R-113 (312 g) を 加えて 攪拌し、25℃ に 保った。オートクレーブガス出口には、20℃ に 保持した 冷却器、NaF ペレット 充填層、および -10℃ に 保持した 冷却器を 直列に 設置した。なお、-10℃ に 保持した 冷却器からは 凝集した 液を オートクレーブに 戻すための 液体返送ラインを 設置した。窒素ガスを 1.0 時間 吹き込んだ後、窒素ガスで 20% に 希釈した フッ素ガスを、流速 6.47 L/h で 1 時間 吹き込んだ。

つぎに、フッ素ガスを 同じ流速で 吹き込みながら、例 4.1 で 得た  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (4.99 g) を R-113 (1

0.0 g) に溶解した溶液を 8.0 時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が 0.01 g/mL である R-113 溶液を 25℃ から 40℃ にまで昇温しながら 9 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、0.6 時間攪拌を続けた。つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を 40℃ に保ちながら、上記のベンゼン溶液を 6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、0.8 時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を 1 回くり返した。

ベンゼンの注入総量は 0.219 g、R-113 の注入総量は 21 mL であった。さらに、窒素ガスを 1.5 時間吹き込んだ。目的物を  $^{19}\text{F}$ -NMR で定量したところ、標記化合物の収率は 85.8% であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.0 MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -79.9 (1F), -82.1 (6F), -82.3 (3F), -83.9 (2F), -84.7 (2F), -86.9 (1F), -87.4 (2F), -129.6 (2F), -130.2 (2F), -130.5 (2F), -132.2 (1F)。

#### [例 4 3] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ の製造例

例 4 2 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (0.8 g) を NaF 粉末 (0.01 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で 120℃ で 10 時間加熱した。フラスコ上部には 20℃ に温度調節した還流器を設置した。冷却後、液状サンプル (0.7 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  および標記化合物が主生成物であることを確認した。収率は 57.0% であった。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.0MHz、溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 24.4(1F), -81.9(3F), -84.7(2F), -85.9(2F), -121.7(2F), -130.4(2F)。

〔例 4 4〕  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$  および  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$  製造例

ジムロートコンデンサと滴下漏斗を装着した 500 mL 四つ口反応器に、プロピレンオキシドと 1-プロパノールから文献(J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 199(1993))記載の方法で合成し、減圧蒸留して得た、2-プロポキシ-1-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールおよび 1-プロパノールの 62 : 34 : 4 (モル比) の混合物 (77.7 g) にトリエチルアミン (127 mL) を加えて攪拌した。 $\text{FCO}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (151.4 g) を内温を  $-10^\circ\text{C}$  以下に保ちながら 1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温にして 1 時間攪拌し、氷水 400 mL に加えた。AK-225 (400 mL) を加えて振り混ぜ、分液漏斗で分離した。有機層を水 400 mL で洗浄し、エバポレーターで濃縮した。残さ (193.1 g) をシリカゲルクロマトグラフィーで精製したあと蒸留して、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$  と  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$  の 66.1 : 33.9 (モル比) の混合物 (90.8 g) を得た。

〔例 4 5〕  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  および  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$  製造例

3000 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (1873 g) を加えて攪拌し、 $25^\circ\text{C}$  に保った。オートクレーブガス出口には、 $20^\circ\text{C}$  に保持した冷却器、NaF ペレット充填層、および  $-10^\circ\text{C}$  に保持した冷却器を直列に設置した。なお、 $-10^\circ\text{C}$  に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを 1.5 時間吹き込んだ後、窒素ガスで 20% に希釈したフッ素ガスを、流速 8.91 L/h で 3 時間吹き込んだ。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例 4 4 の製造例で得た  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$  および  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$  の混合物 (39.95 g) を R-113 (798.8 g) に溶解した溶液を 42.5 時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が 0.01 g/mL である R-113 溶液を 25℃ から 40℃ にまで昇温しながら 18 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1 時間撹拌を続けた。つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を 40℃ に保ちながら、上記のベンゼン溶液を 6 mL 注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.20 MPa になったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1 時間撹拌を続けた。さらに、同様の操作を 1 回くり返した。ベンゼンの注入総量は 0.309 g、R-113 の注入総量は 30 mL であった。さらに、窒素ガスを 2.0 時間吹き込んだ。目的物を  $^1\text{9F-NMR}$  で定量したところ、標記化合物の収率は、それぞれ 93% および 91% であった。

〔例 4 6〕  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  の製造例

例 2 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  (6.6 g) を NaF 粉末 (0.13 g) と共にフラスコに仕込み、激しく撹拌を行いながらオイルバス中で 120℃ で 4.5 時間、140℃ で 2 時間加熱した。フラスコ上部に 70℃ に温度調節した還流器を通して液状サンプル (5.0 g) を回収した。GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  が主生成物であることを確認した。NMR 収率は 72.6% であった。

〔例 4 7〕  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  の製造例

3000 mL のニッケル製オートクレーブに、R-113 (189

0 g) を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1.5時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速8.91 L/hで3時間吹き込んだ。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、プロピレンオキシドと1-プロパノールから文献(J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 199(1993))記載の方法で合成し、精留して得た2-プロポキシー1-プロパノールと、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ とから合成した $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ (60.01 g)をR-113(601 g)に溶解した溶液を63.7時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が0.01 g/mLであるR-113溶液を25℃から40℃にまで昇温しながら18 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続けた。つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液を6 mL注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を1回くり返した。

ベンゼンの注入総量は0.309 g、R-113の注入総量は30 mLであった。さらに、窒素ガスを2.0時間吹き込んだ。反応後、蒸留精製して標記化合物(86 g)を得た。

[例48]  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ の製造例

例 4 7 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$  (55.3 g) を  $\text{NaF}$  粉末 (0.7 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で  $140^\circ\text{C}$  で 15 時間加熱した。フラスコ上部に  $70^\circ\text{C}$  に温度調節した還流器を通して液状サンプル (52.1 g) を回収した。蒸留精製し、GC-MS により、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  が主生成物であることを確認した。収率を求めたところ、90.4%であった。

[例 4 9] 連続製造方法の例

例 4 8 で得た  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$  (46.5 g) と、2-プロポキシ-1-プロパノール (16.5 g) を用いて、例 1 と同様に反応させることにより、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$  (48.0 g) を得た。

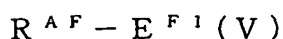
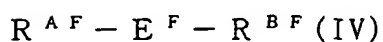
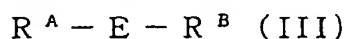
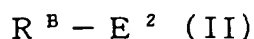
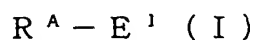
<産業上の利用の可能性>

本発明によれば、これまで合成が困難であった化合物 (Ve) や、経済的に不利な方法で合成されていた化合物 (Ve) を、化合物 (Ia) から短工程かつ高収率で製造できる。化合物 (Ia) は一般に入手しやすく、合成も容易であり、かつ、安価であり、種々の構造の化合物が入手可能である。また、化合物 (Ve) 中の  $\text{R}^{\text{A}}$  および  $\text{R}^{\text{B}}$  の構造を選択することにより、フッ素化時の溶媒 2 に溶解しやすくなり、液相中でフッ素化反応が進ませうることから、フッ素化反応を高収率で実施できる。

また、 $\text{R}^{\text{A}}$  および  $\text{R}^{\text{B}}$  の構造を選択することにより、生成物 (Ve) の分離が不要となる。さらに、生成した化合物 (Ve) を、化合物 (IIb) として再び化合物 (Ia) との反応にリサイクルすることにより、連続プロセスで化合物 (Ve) を製造できる。さらに、本発明によれば、フッ素樹脂原料として有用な新規な化合物が提供される。

## 請求の範囲

1. 下記化合物 (I) と下記化合物 (II) を反応させて下記化合物 (I II) とし、該化合物 (III) を液相中でフッ素化して下記化合物 (IV) とし、つぎに該化合物 (IV) を下記化合物 (V) および／または下記化合物 (VI) に変換することを特徴とする含フッ素化合物の製造方法。



ただし、

$R^A$ 、 $R^B$ ：それぞれ独立に、1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基、または液相中でのフッ素化反応によって $R^{HF}$ となりうる1価有機基（ $R^H$ ）。

$R^{HF}$ ：1価飽和炭化水素基、部分ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、および部分ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基から選ばれる基の、基中に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基。

$R^{AF}$ 、 $R^{BF}$ ： $R^{AF}$ は $R^A$ に対応する基、 $R^{BF}$ は $R^B$ に対応する基である。 $R^A$ および $R^B$ が、それぞれ1価飽和炭化水素基、ハロゲン1価飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基である場合の $R^{AF}$ および $R^{BF}$ は、それぞれ、 $R^A$ および $R^B$ と同一の基、あるいは、 $R^A$ および $R^B$

$B$  の基中に存在する水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基。  
 $R^A$  および  $R^B$  が、1 価有機基 ( $R^H$ ) である場合の  $R^{AF}$  および  $R^{BF}$  は、それぞれ、 $R^{HF}$ 。

$E^1$ 、 $E^2$ ：それぞれ相互に反応して 2 価連結基 ( $E$ ) を形成しうる反応性基。

$E$ ： $E^1$  と  $E^2$  とが反応して形成された 2 価連結基。

$E^F$ ： $E$  と同一の基または  $E$  がフッ素化された基であり、 $R^{AF}$ 、 $R^{BF}$ 、および  $E^F$  の少なくとも 1 個以上は、それぞれ、対応する  $R^A$ 、 $R^B$ 、および  $E$  と同一の基ではない。

$E^{F1}$ 、 $E^{F2}$ ：それぞれ独立に、 $E^F$  が切断されて形成された基。

2. 化合物 (I) 中のフッ素含量が 10 質量%未満であり、かつ、化合物 (III) のフッ素含量が 10 質量%以上である請求項 1 に記載の製造方法。

3. 化合物 (III) の分子量が 200 ~ 1000 である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

4. 化合物 (III) のフッ素含量が 10 ~ 86 質量%である請求項 1、2、または 3 に記載の製造方法。

5.  $R^B$  が  $R^{BF}$  である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

6.  $R^{AF}$  および  $R^{BF}$  が、それぞれペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基、ペルフルオロ (部分ハロゲン 1 価飽和炭化水素) 基、ペルフルオロ (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素) 基、またはペルフルオロ [部分ハロゲン (ヘテロ原子含有 1 価飽和炭化水素)] 基である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

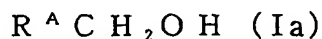
7. 化合物 (V) が化合物 (VI) と同一構造である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

8. 化合物 (II) が化合物 (VI) と同一構造である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

9. 化合物 (V) が化合物 (VI) と同一構造であり、かつ、化合物 (I) と同一構造である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

10. 化合物 (IV) の変換により生成した化合物 (VI) の一部または全部を再び化合物 (I) との反応に用いる請求項 8 または 9 に記載の製造方法。

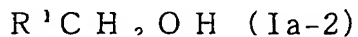
11. 化合物 (I) が下記化合物 (Ia) であり、化合物 (II) が下記化合物 (IIb) であり、化合物 (III) が下記化合物 (IIIc) であり、化合物 (IV) が下記化合物 (IVd) であり、化合物 (V) が下記化合物 (Ve) であり、化合物 (VI) が下記化合物 (VI f) である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。ただし、 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^{AF}$ 、および  $R^{BF}$  は、それぞれ、請求項 1 における意味と同じ意味を示し、X はハロゲン原子を示す。

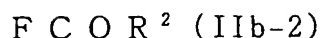


12. X がフッ素原子である請求項 11 に記載の製造方法。

13.  $R^{AF}$  と  $R^{BF}$  が同一構造である請求項 11 または 12 に記載の製造方法。

14. 化合物 (Ia) が下記化合物 (Ia-2) であり、化合物 (IIb) が下記化合物 (IIb-2) であり、化合物 (IIIc) が下記化合物 (IIIc-2) であり、化合物 (IVd) が下記化合物 (IVd-2) であり、化合物 (Ve) が下記化合物 (Ve-2) であり、化合物 (VI f) が下記化合物 (IIb-2) である請求項 11 に記載の製造方法。





ただし、

$\text{R}^1$ ：アルキル基、アルコキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、または、ハロゲノ（アルコキシアルキル）基。

$\text{R}^2$ ：ペルハロゲノアルキル基、またはペルハロゲノ（アルコキシアルキル）基。

$\text{R}^3$ ： $\text{R}^1$ に対応する基であり、 $\text{R}^1$ が水素原子を含まない基である場合には $\text{R}^1$ と同一の基であり、 $\text{R}^1$ が水素原子を含む基である場合には該基中の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基。

15.  $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ が同一構造である請求項14に記載の製造方法。

16. 化合物(IVd-2)の変換により生成した化合物(IIb-2)の一部または全部を再び化合物(Ia-2)との反応に用いる請求項14または15に記載の製造方法。

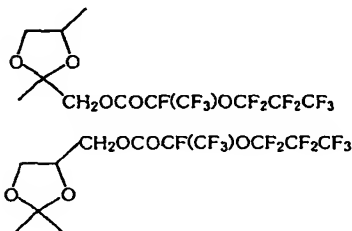
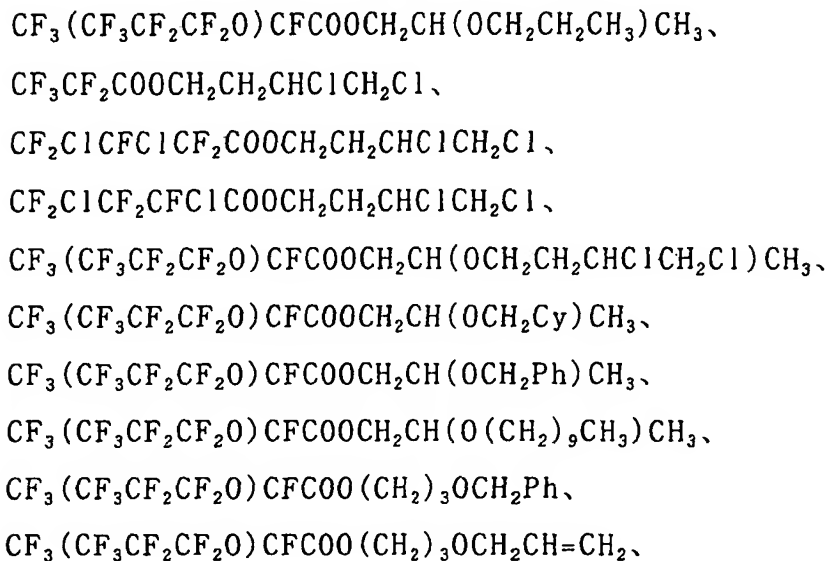
17. 化合物(IV)の変換反応が、熱による分解反応、または求核剤もしくは求電子剤の存在下に液相で行う分解反応、である請求項11～16のいずれかに記載の製造方法。

18. 求核剤がフルオリドアニオンである請求項17に記載の製造方法。

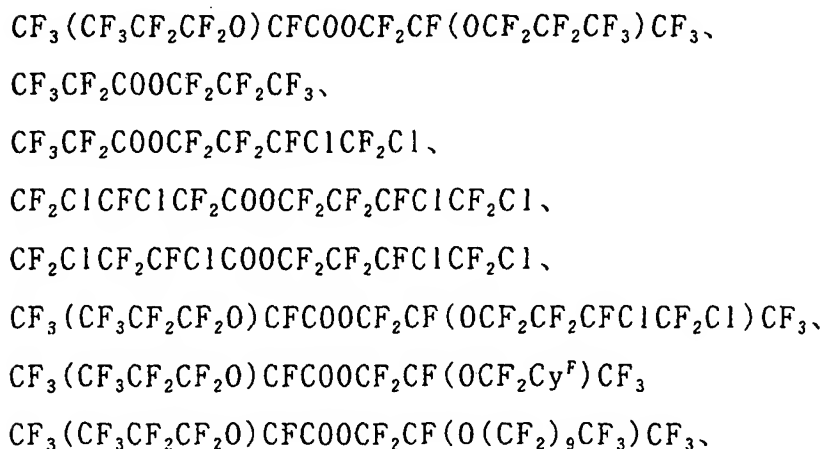
19. 液相中でのフッ素化が、液相中で行うフッ素ガスとの反応、または、電解フッ素化反応、である請求項1～18のいずれかに記載の製造方法。

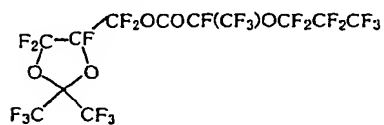
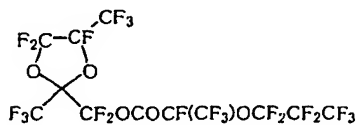
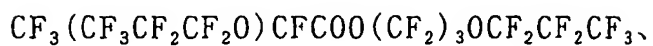
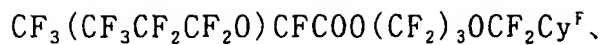
20. 液相中でのフッ素化を、化合物(IV)、化合物(V)、および化合物(VI)から選ばれる1種を液相として用いて行う請求項1～19のいずれかに記載の製造方法。

21. 下記に示す各式で表されるいずれかの化合物。ただし、C<sub>y</sub>はシクロヘキシル基、Phはフェニル基を示す。

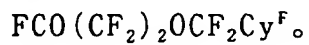
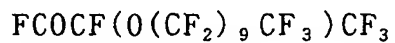


22. 下記に示す各式で表されるいずれかの化合物。ただし、C<sub>y</sub><sup>F</sup>はペルフルオロシクロヘキシル基を示す。





23. 下記に示す各式で表されるいずれかの化合物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01765

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C07C51/58, C07C59/135, C07C53/50, C07C69/63, C07C69/708, C07D317/16, C07D317/42 // C07C67/307, C08F16/24 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C07C51/58, C07C59/135, C07C53/50, C07C69/63, C07C69/708, C07D317/16, C07D317/42, C07C67/307, C08F16/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN) REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y A	MURATA, Koichi et al., "The Thermal Decomposition of Perfluoroesters", J. Am. Chem. Soc., 1998, Vol. 120, No. 28, p7 117-7118	1, 3-7, 9-13, 17-19, 20 2, 8, 14-16, 22
Y A	TARI Isao et al., "Synthesis of Halogenated Esters of Flurinated Carboxylic Acids by the Regio- and Stereospecific Addition of Acyl Hypochlorites to Olefins", J. Org. Chem., 1980, Vol. 45, No. 7, p1214-1217	1, 3-7, 9-13, 17-19, 20 2, 8, 14-16, 21, 22
X	EP, 265052, A1 (Minnesota Mining and Mfg. Co.), 27 April, 1988 (27.04.88) & US, 4749526, A & JP, 63-77835, A	23
X	JP, 10-116627, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98) (Family: none)	22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 30 May, 2000 (30.05.00)		Date of mailing of the international search report 20 June, 2000 (20.06.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C51/58, C07C59/135, C07C53/50, C07C69/63,  
C07C69/708, C07D317/16, C07D317/42 //  
C07C67/307, C08F16/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C51/58, C07C59/135, C07C53/50, C07C69/63,  
C07C69/708, C07D317/16, C07D317/42, C07C67/307,  
C08F16/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y A	MURATA, Koichi et al., "The Thermal Decomposition of Perfluor oesters", J. Am. Chem. Soc., 1998, Vol. 120, No. 28, p7117-7118	1, 3-7, 9-13, 17-19, 20 2, 8, 14-16, 22
Y A	TARI Isao et al., "Synthesis of Halogenated Esters of Flurin aterd Carboxylic Acids by the Regio- and Stereospecific Addi tion of Acyl Hypochlorites to Olefins", J. Org. Chem., 1980, Vol. 45, No. 7, p1214-1217	1, 3-7, 9-13, 17-19, 20 2, 8, 14-16, 21, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子



4 H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 265052, A1 (Minnesota Mining and Mfg. Co.), 27. 4月. 1988 (27. 04. 88) & US, 4749526, A & JP, 63-77835, A	23
X	JP, 10-116627, A (三洋電機株式会社), 6. 5月. 1998 (06. 05. 98) (ファミリーなし)	22

